

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013234 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 45/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007641
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2003 (15.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 288.1 26. Juli 2002 (26.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, 51373 Leverkusen (DE). BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; En de Siep 34, 47802 Krefeld (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Damaschkestrasse 2a, 51373 Leverkusen (DE). HASSENBRÜCK, Karin [DE/DE]; Schlehenweg 28, 40468 Düsseldorf (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, 53913 Swisttal (DE). KRÜGER, Christa, Maria [DE/DE]; Fliednerstrasse 18, 48149 Münster (DE). MEYER-FRIEDRICHSEN, Timo [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 16, 47800 Krefeld (DE). OSER, Rafael [DE/DE]; Buschstrasse 171, 47800 Krefeld (DE). STAWITZ, Josef-Walter [DE/DE]; Am Hagen 1, 51519 Odenthal (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METAL COMPLEXES AS LIGHT-ABSORBING COMPOUNDS IN THE INFORMATION LAYER OF OPTICAL DATA CARRIERS

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE ALS LICHTABSORBIERENDE VERBINDUNGEN IN DER INFORMATIONSSCHICHT VON OPTISCHEN DATENTRÄGERN

(57) Abstract: Disclosed are novel metal complexes for an optical data carrier comprising a preferably transparent substrate which is optionally coated with one or several reflection layers, and to the surface of which an information layer that is writable by means of light, one or several optional reflection layers, and an optional protective layer or another substrate or a covering layer are applied. Said data carrier is writable and readable by means of blue light or red light, preferably laser light. The information layer is provided with a light-absorbing compound and an optional bonding agent. The invention is characterized by the fact that at least said metal complex is used as a light-absorbing compound.

(57) Zusammenfassung: Es wurden neue Metallkomplexe für optischer Datenträger gefunden, wobei letztere ein vorzugsweise transparentes gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, enthaltend auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit blauem oder rotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens besagter Metallkomplex verwendet wird.



BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Metallkomplexe als lichtabsorbierende Verbindungen in der Informationsschicht von optischen Datenträgern

5 Die Erfindung betrifft Metallkomplexe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die als Liganden der Metallkomplexe fungierenden Azoverbindungen und ihre Herstellung, die den Azoverbindungen zugrundeliegenden Kupplungskomponenten und ihre Herstellung sowie optische Datenspeicher, die die Metallkomplexe in ihrer Informationsschicht enthalten.

10

Die einmal beschreibbaren optischen Datenträger unter Verwendung von speziellen lichtabsorbierenden Substanzen bzw. deren Mischungen eignen sich insbesondere für den Einsatz bei hochdichten beschreibbaren optischen Datenspeicher, die mit blauen Laserdioden insbesondere GaN oder SHG Laserdioden (360 – 460 nm) arbeiten und/oder für den Einsatz bei DVD-R bzw. CD-R Disks, die mit roten (635 - 660 nm) bzw. infraroten (780 – 830 nm) Laserdioden arbeiten.

15

Die einmal beschreibbare Compact Disk (CD-R, 780 nm) erlebt in letzter Zeit ein enormes Mengenwachstum und stellt das technisch etablierte System dar.

20

Aktuell wird die nächste Generation optischer Datenspeicher - die DVD - in den Markt eingeführt. Durch die Verwendung kürzerwelliger Laserstrahlung (635 bis 660 nm) und höherer numerischer Apertur NA kann die Speicherdichte erhöht werden. Das beschreibbare Format ist in diesem Falle die DVD-R.

25

Heute werden optische Datenspeicherformate, die blaue Laserdioden (Basis GaN, JP 08191171 oder Second Harmonic Generation SHG JP 09050629) (360 nm bis 460 nm) mit hoher Laserleistung benutzen, entwickelt. Beschreibbare optische Datenspeicher werden daher auch in dieser Generation Verwendung finden. Die erreichbare Speicherdichte hängt von der Fokussierung des Laserspots in der Informationsebene ab. Die Spotgröße skaliert dabei mit der Laserwellenlänge λ / NA. NA

30

ist die numerische Apertur der verwendeten Objektivlinse. Zum Erhalt einer möglichst hohen Speicherdichte ist die Verwendung einer möglichst kleinen Wellenlänge λ anzustreben. Möglich sind auf Basis von Halbleiterlaserdioden derzeit 390 nm.

5 In der Patentliteratur werden auf Farbstoffe basierende beschreibbare optische Datenspeicher beschrieben, die gleichermaßen für CD-R und DVD-R Systeme geeignet sind (JP-A 11 043 481 und JP-A 10 181 206). Dabei wird für eine hohe Reflektivität und eine hohe Modulationshöhe des Auslesesignals, sowie für eine genügende Empfindlichkeit beim Einschreiben von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass die
10 IR-Wellenlänge 780 nm der CD-R am Fuß der langwelligen Flanke des Absorptionspeaks des Farbstoffs liegt, die rote Wellenlänge 635 nm bzw. 650 nm der DVD-R am Fuß der kurzwelligen Flanke des Absorptionspeaks des Farbstoffs liegt. Diese Konzept wird in JP-A 02 557 335, JP-A 10 058 828, JP-A 06 336 086, JP-A 02 865 955, WO-A 09 917 284 und US-A 5 266 699 auf den Bereich 450 nm Arbeitswellenlänge
15 auf der kurzwelligen Flanke und den roten und IR Bereich auf der langwelligen Flanke des Absorptionspeaks ausgedehnt.

Neben den oben genannten optischen Eigenschaften muss die beschreibbare Informationsschicht aus lichtabsorbierenden organischen Substanzen eine möglichst amorphe
20 Morphologie aufweisen, um das Rauschsignal beim Beschreiben oder Auslesen möglichst klein zu halten. Dazu ist es besonders bevorzugt, dass bei der Applikation der Substanzen durch Spin Coating aus einer Lösung, durch Aufdampfen und/oder Sublimation beim nachfolgenden Übersichten mit metallischen oder dielektrischen Schichten im Vakuum Kristallisation der lichtabsorbierenden Substanzen verhindert
25 wird.

Die amorphe Schicht aus lichtabsorbierenden Substanzen sollte vorzugsweise eine hohe Wärmeformbeständigkeit besitzen, da ansonsten weitere Schichten aus organischem oder anorganischem Material, die per Sputtern oder Aufdampfen auf die lichtabsorbierende Informationsschicht aufgebracht werden via Diffusion unscharfe
30 Grenzflächen bilden und damit die Reflektivität ungünstig beeinflussen. Darüber

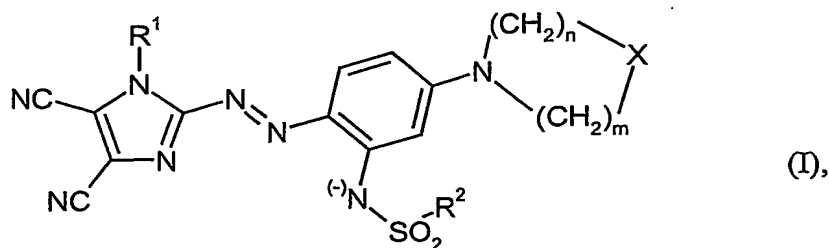
hinaus kann eine lichtabsorbierende Substanz mit zu niedriger Wärmeformbeständigkeit an der Grenzfläche zu einem Polymeren Träger in diesen diffundieren und wiederum die Reflektivität ungünstig beeinflussen.

- 5 Ein zu hoher Dampfdruck einer lichtabsorbierenden Substanz kann beim oben erwähnten Sputtern bzw. Aufdampfen weiterer Schichten im Hochvakuum sublimieren und damit die gewünschte Schichtdicke vermindern. Dies führt wiederum zu einer negativen Beeinflussung der Reflektivität.
- 10 Aufgabe der Erfindung ist demnach die Bereitstellung geeigneter Verbindungen, die die hohen Anforderungen (wie Lichtstabilität, günstiges Signal-Rausch-Verhältnis, schädigungsfreies Aufbringen auf das Substratmaterial, u.ä.) für die Verwendung in der Informationsschicht in einem einmal beschreibbaren optischen Datenträger insbesondere für hochdichte beschreibbare optische Datenspeicher-Formate in einem
- 15 Laserwellenlängenbereich von 340 bis 680 nm erfüllen.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass lichtabsorbierende Verbindungen aus der Gruppe spezieller Metallkomplexe das oben genannte Anforderungsprofil besonders gut erfüllen können.

20

Die Erfindung betrifft daher Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel I besitzen



25

worin

R¹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₂-Aralkyl steht,

R² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

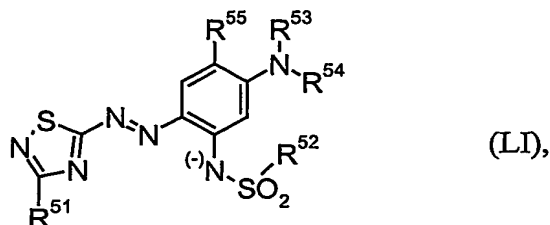
5

X für O, NH, NR³, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

R³ für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht und

10 m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

und solche Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel (LI) besitzen



15

worin

R⁵¹ für gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, insbesondere Pyridyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₇-C₁₀-Aralkylthio, gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Arylthio, insbesondere Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₇-C₁₀-Aralkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Arylsulfonyl, insbesondere Phenylsulfonyl steht,

20

25 R⁵² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, insbesondere für C₁-C₆-Alkyl oder Perfluor-C₁-C₆-Alkyl steht,

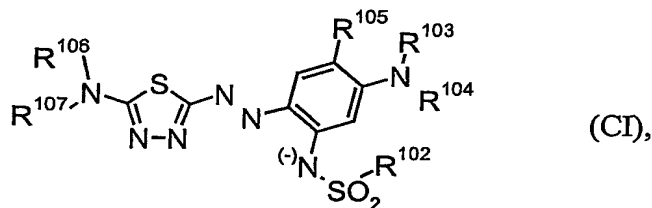
R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

5 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - bis C_6 -Alkyl-piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

10 $R^{53}; R^{55}$ gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen,

und solche Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel (CI) besitzen



15

worin

R^{102} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für C_1 - C_6 -Alkyl oder Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

20

R^{103} , R^{104} , R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - bis C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

25 $NR^{103}R^{104}$ und $NR^{106}R^{107}$ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino stehen,

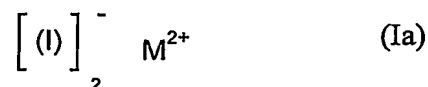
R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

$R^{103}; R^{105}$ gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2-O$ -Brücke stehen.

Die Metallkomplexe liegen in einer bevorzugten Ausführungsform als 1:1 oder 1:2
5 Metall:Azo-Komplexe vor.

Deutlich bevorzugt sind solche Metallkomplexe, die zwei gleiche oder verschiedene
Liganden der Formeln I, LI oder CI enthalten.

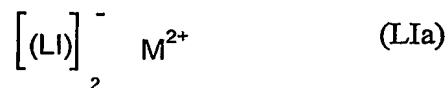
10 Bevorzugt sind solche Metallkomplexe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie
der Formel (Ia)



15 entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (I) unabhängig voneinander die
oben angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht.

20 Ebenfalls bevorzugt sind solche Metallkomplexe, die dadurch gekennzeichnet sind,
dass sie der Formel (LIa)



25 entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (LIa) unabhängig voneinander
die oben angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht.

Ebenfalls bevorzugt sind solche Metallkomplexe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie der Formel (CIa)



entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (CI) unabhängig voneinander die oben angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht.

Ebenfalls bevorzugt sind solche statistischen Mischungen von Metallkomplexen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zwei verschiedene Liganden der Formeln I, (LI) und/oder (CI) enthalten.

Als bevorzugte Metalle kommen zweiwertige Metalle, Übergangsmetalle oder seltene Erden, insbesondere Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Th, Os, Sm, in Frage. Bevorzugt sind die Metalle Pb, Fe, Zn, Cu, Ni sowie Co. Besonders bevorzugt ist Ni und Zn.

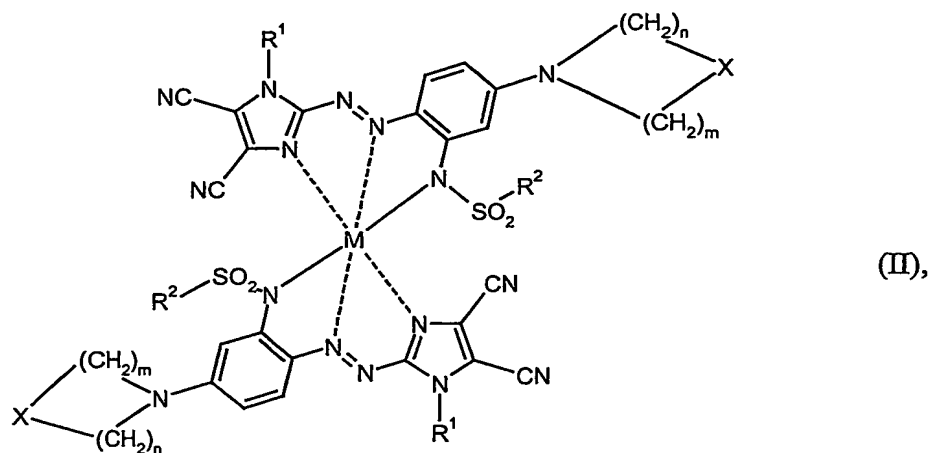
Als mögliche Substituenten der Alkyl- bzw. Aralkyl-Reste kommen Halogen, insbesondere Cl oder F, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Trialkylsilyl oder Trialkylsiloxyl in Frage. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein und sie können teil- oder perhalogeniert sein. Beispiele für substituierte Alkylreste sind Trifluormethyl, Chlorethyl, Cyanoethyl, Methoxyethyl. Beispiele für verzweigte Alkylreste sind Isopropyl, tert.-Butyl, 2-Butyl, Neopentyl.

Bevorzugte gegebenenfalls substituierte C₁-C₆-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl,

perfluoriertes Methyl, perfluoriertes -Ethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Perfluorbutyl, Cyanethyl, Methoxyethyl.

Als bevorzugtes Aralkyl kommt beispielsweise Benzyl, Phenethyl oder Phenylpropyl in Frage.

Die Metallkomplexe der Formel Ia liegen vermutlich in Form der Formel II vor



worin M und die Reste der jeweiligen Azoliganden unabhängig voneinander die obengenannte Bedeutung haben. Im Rahmen dieser Anmeldung wird davon ausgegangen, dass die Formeln II und Ia dieselben Verbindungen charakterisieren.

Besonders bevorzugt sind solche Metallkomplexe der Formel I, insbesondere Ia, worin

R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

R² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

X für O, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen, und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht.

5

Noch bevorzugter sind Metallkomplexe der Formel I, insbesondere Ia, worin

R¹ für Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl steht,

10 R² für Methyl oder Trifluormethyl, insbesondere Trifluormethyl steht,

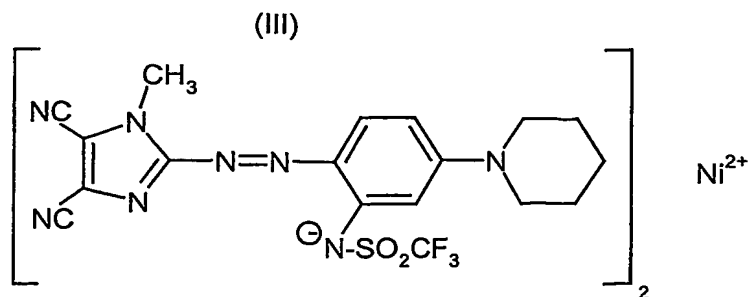
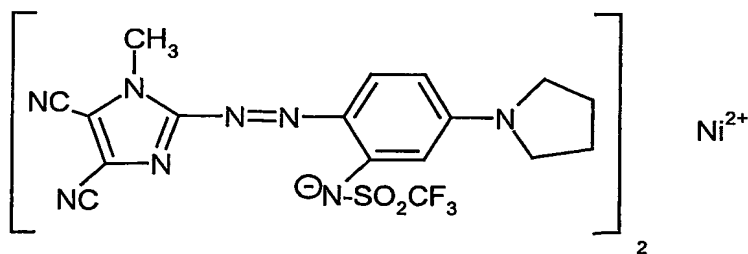
X für CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

m und n jeweils für 2 stehen, und

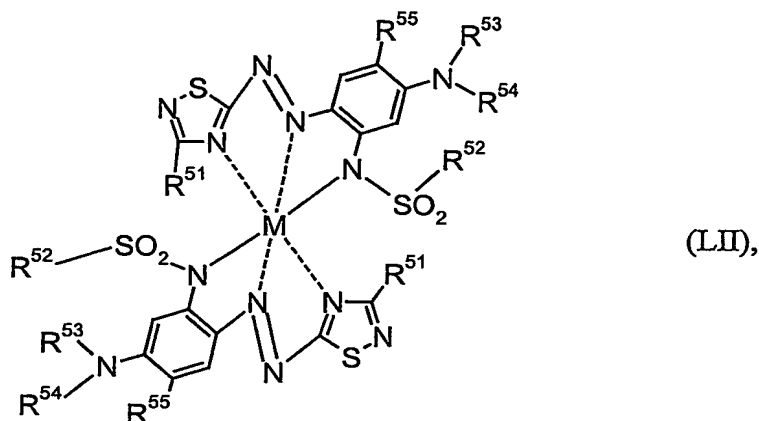
15

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht.

Als besonders herausragend werden die Metallkomplexe der Formel I, insbesondere Ia angesehen, die den Formeln III und IV entsprechen.



Die Metallkomplexe der Formel LIa liegen vermutlich in Form der Formel LII vor



5

worin M und die Reste der jeweiligen Azoliganden unabhängig voneinander die obengenannte Bedeutung haben. Im Rahmen dieser Anmeldung wird davon ausgegangen, dass die Formeln LII und LIa dieselben Verbindungen charakterisieren.

10 Besonders bevorzugt sind solche Metallkomplexe mit Liganden der Formel LI, insbesondere Metallkomplexe der Formel LIa,

worin

15 R^{51} für Phenyl, Pyridyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Benzylthio, Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder
20 Perfluorbutyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht und

5 M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

10 Ganz besonders bevorzugt sind Metallkomplexe mit Liganden der Formel (LI), insbesondere Metallkomplexe der Formel (LIa),

worin

15 R⁵¹ für Phenyl steht,

R⁵² für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

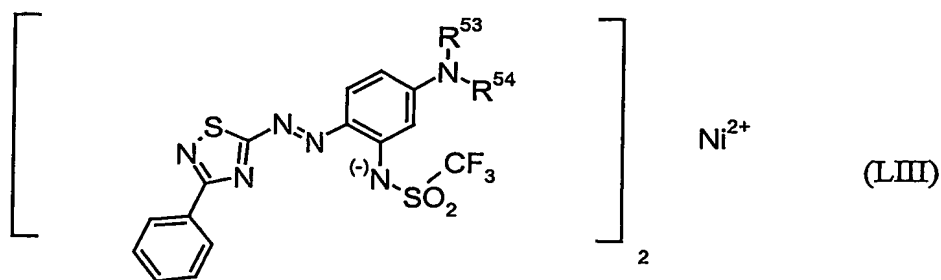
20 NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht und

25 M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

30 Als besonders herausragend werden die Metallkomplexen der Formel (LIa) gesehen, die der Formel (LIII) entsprechen



worin

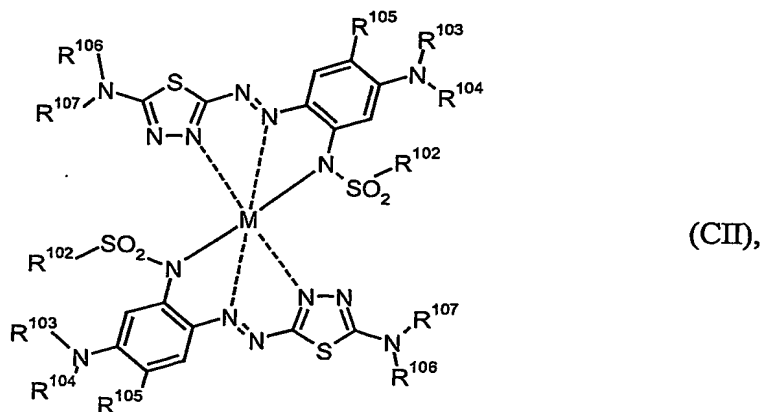
5 R⁵³ für Methyl oder Ethyl steht,

R⁵⁴ für Methyl, Ethyl ode Cyanethyl steht oder

NR⁵³R⁵³ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

10

Die Metallkomplexe der Formel CIa liegen vermutlich in Form der Formel CII vor



15 worin M und die Reste der jeweiligen Azoliganden unabhängig voneinander die obengenannte Bedeutung haben. Im Rahmen dieser Anmeldung wird davon ausgegangen, dass die Formeln CII und CIa dieselben Verbindungen charakterisieren.

Besonders bevorzugt sind solche Metallkomplexe mit Liganden der Formel CI, insbesondere Metallkomplexe der Formel CIa,

worin

5

R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

$NR^{106}R^{107}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

10

R^{102} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

15

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

20

R^{105} für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Metallkomplexe mit Liganden der Formel CI, insbesondere Metallkomplexe der Formel (CIa),

worin

30

$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$ für Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, N-Cyanethyl-N-methylamino, N-Cyanethyl-N-ethylamino, N,N-Dicyanethylamino, Pyrrolidino oder Piperidino steht,

5 R^{102} für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

10 $\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{105} für Wasserstoff steht und

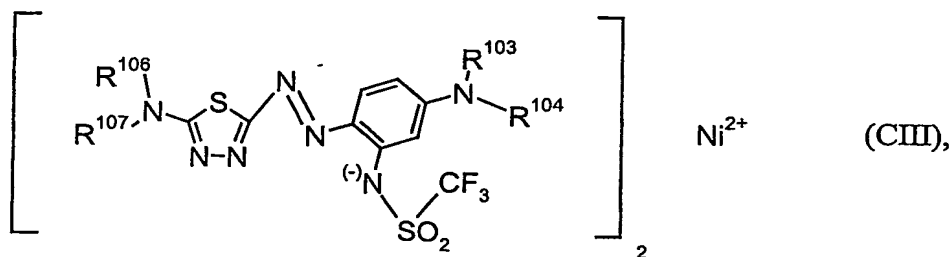
M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

15

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

Als besonders herausragend werden die Metallkomplexen der Formel (CIa) gesehen, die der Formel (CIII) entsprechen

20



worin

25 $\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$ für Dimethylamino, Diisopropylamino oder Pyrrolidino steht,

R^{103} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{104} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

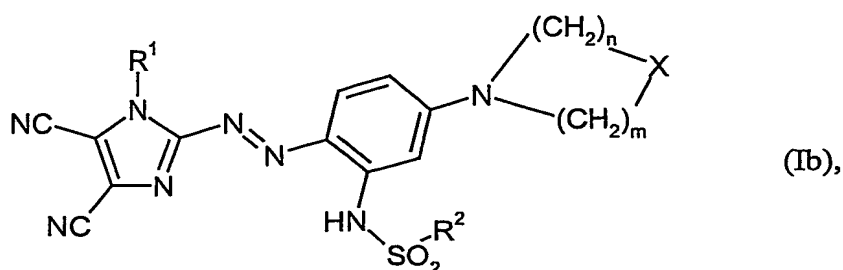
5 $NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe kommen insbesondere als Pulver, oder Granulat in den Handel oder als Lösung mit einem Feststoffanteil von wenigstens 2 Gew.-% in den Handel. Bevorzugt ist die Granulatform, insbesondere Granulate mit
10 mittleren Teilchengröße von 50 μm bis 10 mm, insbesondere 100 bis 800 μm . Solche Granulate können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Die Granulate zeichnen sich insbesondere durch ihre Staubarmut aus.

Ebenfalls bevorzugt sind die konzentrierten Lösungen. Sie sind mindestens 2 gew.-
15 prozentig, vorzugsweise mindestens 5 gew.-prozentig an den erfindungsgemäßen Metallkomplexen insbesondere solche der Formeln Ia, III, IV (CIa), (LIa), LIII oder CIII. Als Lösungsmittel wird dabei vorzugsweise 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Diacetonalkohol, Dibutylether, Heptanon oder Mischungen davon verwendet. Besonders bevorzugt ist 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol.

20

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Metallsalz mit einer Azoverbindung der Formel (Ib)



25

worin

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht,

5

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

10

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

umsetzt.

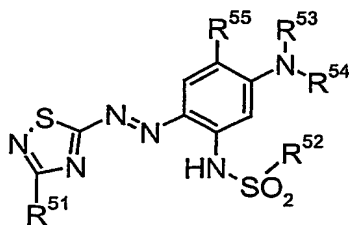
15

In diesem erfindungsgemäßen Verfahren können auch zwei oder mehrere verschiedene Azoverbindungen der Formel Ib eingesetzt werden. Man erhält dann ein statistisches Gemisch von Metallkomplexen bestehend aus solchen Komplexen, die zwei gleiche Liganden der Formel I enthalten., und solchen Komplexen, die zwei verschiedene Liganden der Formel I enthalten. Diese Gemische sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

20

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Metallsalz mit einer Azoverbindung der Formel (LIb)

25

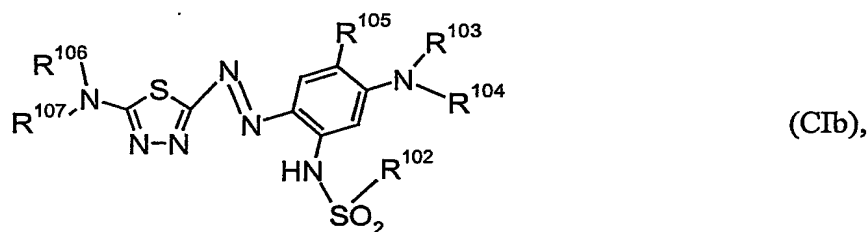


(LIb),

worin die Reste R^{51} - R^{55} die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

In diesem erfindungsgemäßen Verfahren können auch zwei oder mehrere verschiedene Azoverbindungen der Formel (LIb) eingesetzt werden. Man erhält dann ein statistisches Gemisch von Metallkomplexen bestehend aus solchen Komplexen, die zwei gleiche Liganden der Formel (LI) enthalten., und solchen Komplexen, die zwei verschiedene Liganden der Formel (LI) enthalten. Diese Gemische sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Metallsalz mit einer Azoverbindung der Formel (CIb)



worin die Reste R^{102} - R^{105} die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

In diesem erfindungsgemäßen Verfahren können auch zwei oder mehrere verschiedene Azoverbindungen der Formel CIb eingesetzt werden. Man erhält dann ein statistisches Gemisch von Metallkomplexen bestehend aus solchen Komplexen, die zwei gleiche Liganden der Formel CI enthalten., und solchen Komplexen, die zwei verschiedene Liganden der Formel CI enthalten. Diese Gemische sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ganz analog sind auch die Herstellung von Metallkomplexen und die Metallkomplexe selber gemeint, wenn bei ihrer Herstellung eine Mischung aus Azoverbindungen der Formeln Ib, LIb und/oder CIb eingesetzt wird.

5 Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt in der Regel in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, gegebenenfalls in Gegenwart basischer Substanzen, bei Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, beispielsweise bei 20-100°C, vorzugsweise bei 20-50°C. Die Metallkomplexe fallen dabei entweder
10 direkt aus und können durch Filtration isoliert werden oder sie werden beispielsweise durch Wasserzusatz, eventuell mit vorhergehendem teilweisem oder vollständigem Abziehen des Lösungsmittels ausgefällt und durch Filtration isoliert. Es ist auch möglich, die Umsetzung direkt in dem Lösungsmittel zu den oben erwähnten konzentrierten Lösungen durchzuführen.

15 Unter Metallsalzen sind beispielsweise die Chloride, Bromide, Sulfate, Hydrogensulfate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate, Hydroxide, Oxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Salze von Carbonsäuren wie Formiate, Acetate, Propionate, Benzoate, Salze von Sulfonsäuren wie Methansulfonate, Trifluormethansulfonate oder Benzolsulfonate der entsprechenden Metalle zu verstehen.

20 Unter Metallsalzen sind ebenfalls Komplexe mit anderen Liganden als solchen der Formeln (Ia), (LIa) oder (CIa) zu verstehen, insbesondere Komplexe des Acetylacetons und der Acetylessigsäureester. Als Metallsalze kommen beispielsweise in Frage: Nickelacetat, Cobaltacetat, Kupferacetat, Nickelchlorid, Nickelsulfat, Cobaltchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Nickelhydroxid, Nickeloxid, Nickelacetylacetonat, Cobalthydroxid, basisches Kupfercarbonat, Bariumchlorid, Eisensulfat,
25 Palladiumacetat, Palladiumchlorid sowie deren kristallwasserhaltige Varianten.

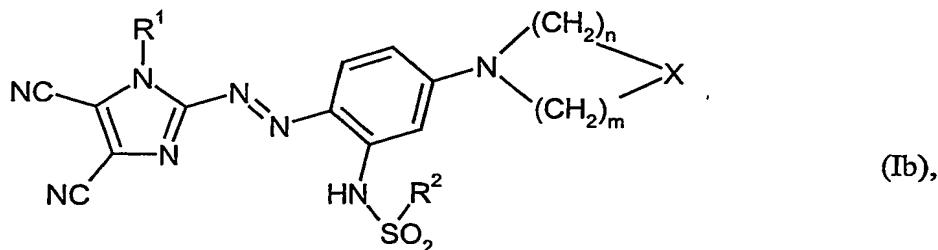
Als basische Substanzen kommen in Frage Alkaliacetate wie z. B. Natriumacetat, Kaliumacetat, Alkalihydrogencarbonate, -carbonate oder -hydroxide wie z.B.
30 Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, oder Amine wie z.B. Ammoniak, Dimethylamin, Triethylamin, Diethanolamin.

Solche basischen Substanzen sind insbesondere dann vorteilhaft, wenn Metallsalze starker Säuren wie z.B. die Metallchloride oder -sulfate eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Ether wie Dibutylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, aprotische Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril, Nitromethan, Dimethylsulfoxid. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol und 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe erforderlichen Azoverbindungen der Formel (Ib), (LIb) und (CIb) sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Die Erfindung betrifft daher auch Azoverbindungen der Formel (Ib)



worin

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht,

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen.

Besonders bevorzugt sind solche Azoverbindungen der Formel Ib, worin

5 R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

R^2 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

10

X für O, CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen, insbesondere

15 R^1 für Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl steht,

R^2 für Methyl oder Trifluormethyl, insbesondere Trifluormethyl steht,

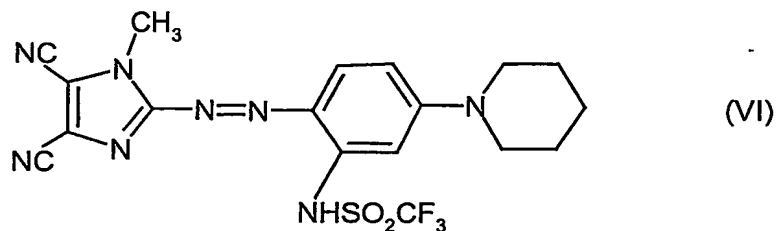
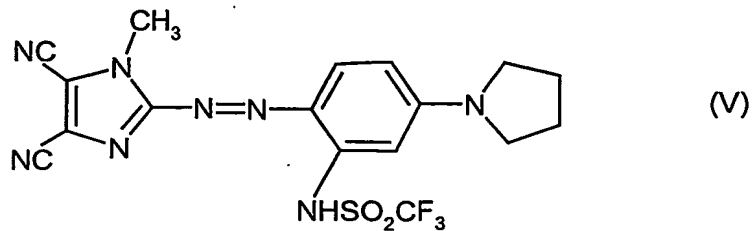
X für CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

20

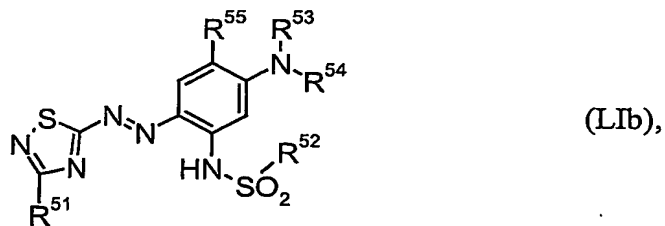
m und n jeweils für 2 stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel Ib, die den Formeln V sowie VI entsprechen

25



Die Erfindung betrifft daher auch Azoverbindungen der Formel (LIb)



5

worin

R^{51} - R^{55} die oben angegebene Bedeutung haben.

10

Bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (LIb),

worin

15 R^{51} für Phenyl, Pyridyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Benzylthio, Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl, vorzugsweise Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R^{55} für Wasserstoff steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

Besonders bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (Lib),

worin

R^{51} für Phenyl steht,

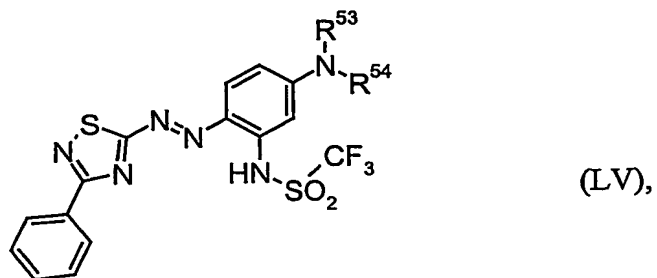
R^{52} für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (LV)



worin

5 R^{53} für Methyl oder Ethyl steht,

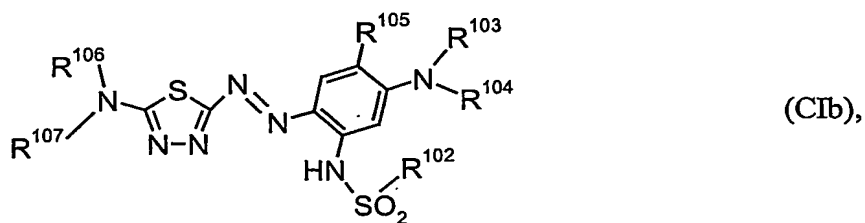
R^{54} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

10

Azoverbindungen der Formel (CIb) sind teilweise bekannt, z.B. aus US-A 5,208,325.

Die Erfindung betrifft daher auch Azoverbindungen der Formel (CIb)



15

worin

20 R^{102} für Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

20

R^{103} , R^{104} , R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

5 $NR^{103}R^{104}$ und $NR^{106}R^{107}$ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - bis C_6 -Alkyl-piperidino stehen,

R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

10 $R^{103}; R^{105}$ gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen.

Bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (CIb),

worin

15

R^{102} für Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

20

R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

$NR^{106}R^{107}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

25

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R^{105} für Wasserstoff steht.

30

Besonders bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (CIb),

worin

5 $\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$ für Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, N-Cyanethyl-N-methylamino, N-Cyanethyl-N-ethylamino, N,N-Dicyanethylamino, Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{102} für Trifluormethyl steht,

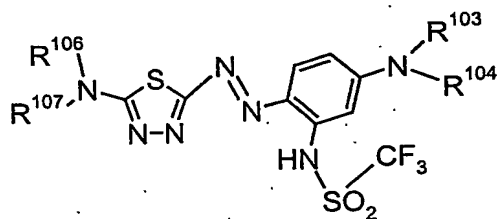
10 R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

15 R^{105} für Wasserstoff steht und

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

20 Ganz besonders bevorzugt sind Azoverbindungen der Formel (CIb), die der Formel (CV) entsprechen



(CV),

worin

25

$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$ für Dimethylamino, Diisopropylamino oder Pyrrolidino steht,

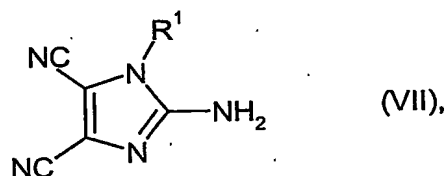
R^{103} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{104} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

5 $NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azoverbindungen der Formel (Ib), das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Aminoimidazol der Formel (VII)

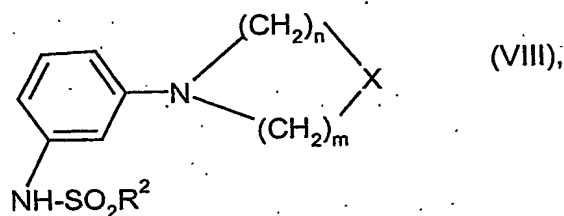
10



worin

15 R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht,

diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel VIII



20

worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

25 X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

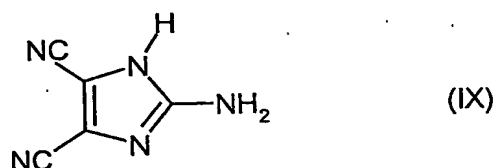
R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

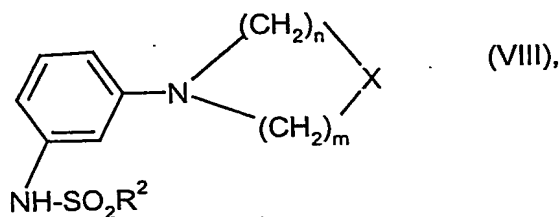
kuppelt.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azoverbindungen der Formel Ib, dadurch gekennzeichnet, dass man

ein Aminoimidazol der Formel (IX)



diazotiert, auf eine Kupplungskomponente der Formel VIII



worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

kuppelt,

und anschließend mit einem Alkylierungsmittel der Formel

5



worin

10

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht und

Y für eine Abgangsgruppe steht,

15

vorzugsweise in Gegenwart einer basischen Substanz umgesetzt.

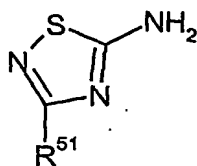
20

R^1 - Y steht beispielsweise für ein Alkyl- oder Aralkyl-chlorid, -bromid, -iodid, -methansulfonat, -trifluormethansulfonat, -benzolsulfonat, -toluolsulfonat oder einen Schwefelsäure-alkyl- oder -aralkylester. Beispiele sind Methyljodid, Benzylbromid, Dimethylsulfat, Toluolsulfonsäureethylester.

Als basische Substanzen sind die weiter oben aufgeführten basischen Substanzen geeignet.

25

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azoverbindungen der Formel Lib, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 5-Amino-1,2,4-thiadiazol der Formel (LVII)



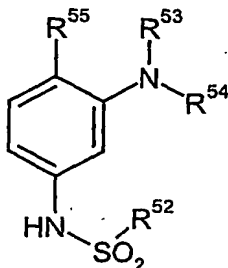
(LVII),

worin

- 5 R^{51} für gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere für Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, insbesondere Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkylthio oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylthio oder Phenylthio steht,

10

diazotiert oder nitrosiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel LVIII



(LVIII),

15

worin

- R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

20

- R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

- $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkylpiperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

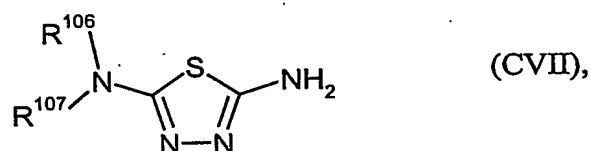
R⁵³; R⁵⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₂-O-Brücke stehen,

5

kuppelt.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azoverbindungen der Formel CIb, dadurch gekennzeichnet, dass man

10 ein 2-Amino-1,3,4-thiadiazol der Formel (CVII)



worin

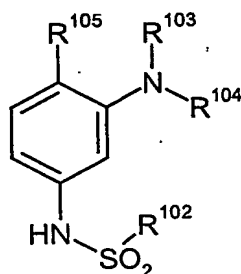
15

R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₀-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl stehen oder

20

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁-C₆-Alkyl-piperidino steht,

diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel LVIII



(LVIII),

worin

5 R^{102} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

10

$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N - C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino steht,

R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

15

R^{103} ; R^{105} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ - oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen,

kuppelt.

20

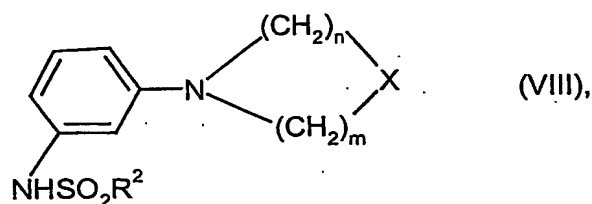
Diazotierungen, Nitrosierungen und Kupplungen sind an sich aus der Literatur bekannt, z.B. aus Chem. Ber. 1958, 91, 1025; Chem. Ber. 1961, 94, 2043; US-A 5,208,325. Die dort beschriebenen Verfahrensweisen können in analoger Weise übernommen werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Aminoimidazole der Formeln VII und X sind z. B. aus J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1993, 31, 351 bekannt bzw. lassen sich in analoger Weise herstellen.

- 5 Die in den erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden 5-Amino-1,2,4-thiadiazole der Formeln LVII sind z. B. aus Chem. Ber. 1954, 87, 68; Chem. Ber. 1956, 89, 1956, 2742; DE-OS 2 811 258 bekannt bzw. lassen sich in analoger Weise herstellen.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Kupplungskomponente der Formel (VIII)

10



worin

- 15 R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,
 X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

20

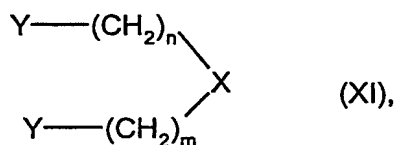
n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kupplungskomponenten der Formel VIII, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

25

3-Nitroanilin mit einem bifunktionellen Alkylierungsmittel der Formel

- 33 -



worin

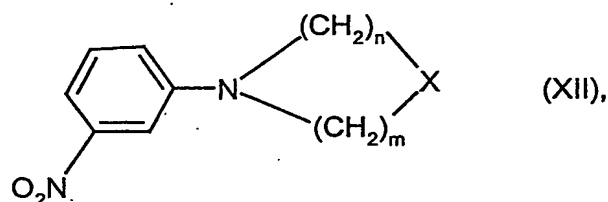
5 X für O, NH, NR³, CH₂ oder für eine direkte Bindung steht,

Y für eine Abgangsgruppe steht und

n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

10

zu einer Nitroverbindung der Formel



15 worin

X für O, NH, NR³, CH₂ oder für eine direkte Bindung steht und

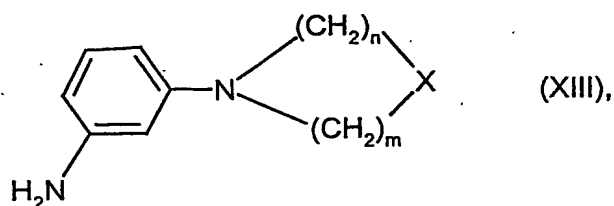
n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

20

umsetzt,

die Nitroverbindung der Formel (XII) zu der Aminoverbindung der Formel

- 34 -



worin

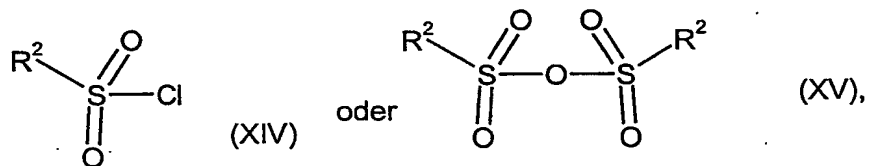
5 X für O, NH, NR³, CH₂ oder für eine direkte Bindung steht und

n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

hydriert und die Aminoverbindung der Formel (XIII) mit

10

einem Säurechlorid oder Anhydrid der Formeln



15 worin

R² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

umsetzt.

20

Man erhält so die Kupplungskomponente der Formel (VIII) in freier Form, als HCl-Salz oder als R²SO₂OH-Salz.

Alkylierungsmittel der Formel (XI) sind beispielsweise 1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan, 2,2'-Dichlordiethylether, 1,4-bis(Benzolsulfonyloxy)butan.

25

Verbindungen der Formel (XII) sind beispielsweise aus Chem. Pharm. Bull., 1998, 46, 951 bekannt. Sie können aber auch analog Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64, 42 hergestellt werden.

5

Die Kupplungskomponenten der Formeln (LVIII) und (CVIII) sind beispielsweise aus US-A 6,225,023 bekannt oder lassen sich analog herstellen.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe als lichtabsorbierende Verbindungen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern.

15

Bevorzugt wird bei dieser Verwendung der optische Datenträger mit blauem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 360-460 nm, beschrieben und gelesen.

20

Ebenfalls bevorzugt wird bei dieser Verwendung der optische Datenträger mit rotem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 600-700 nm beschrieben und gelesen.

25

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Metallkomplexen mit Azoliganden als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei der optische Datenträger mit blauem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 360-460 nm beschrieben und gelesen werden kann.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin einen optischen Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeck-

schicht aufgebracht sind, der mit blauem, vorzugsweise mit einer Wellenlänge im Bereich von 360-460 nm, insbesondere 390 bis 420 nm, ganz besonders bevorzugt von 400 bis 410 nm, oder rotem Licht, vorzugsweise mit einer Wellenlänge im Bereich von 600-700 nm, vorzugsweise von 620 bis 680 nm, ganz besonders bevorzugt von 630 bis 660 nm, vorzugsweise Laserlicht, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein erfindungsgemäßen Metallkomplex verwendet wird.

Die lichtabsorbierende Verbindung sollte vorzugsweise thermisch veränderbar sein. Vorzugsweise erfolgt die thermische Veränderung bei einer Temperatur $<600^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei einer Temperatur $<400^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur $<300^{\circ}\text{C}$, insbesondere $<200^{\circ}\text{C}$. Eine solche Veränderung kann beispielsweise eine Zersetzung oder chemische Veränderung des chromophoren Zentrums der lichtabsorbierenden Verbindung sein.

Die bevorzugten Ausführungsform der lichtabsorbierenden Verbindungen im erfindungsgemäßen optischen Datenspeicher entsprechen den bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Metallkomplexes.

In einer bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (Ia),

worin

R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

R^2 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

X für O, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und

5

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht.

In einer besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten licht-absorbierende Verbindung um solche der Formel (Ia),

10

worin

R¹ für Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Methyl steht,

15

R² für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

X für CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

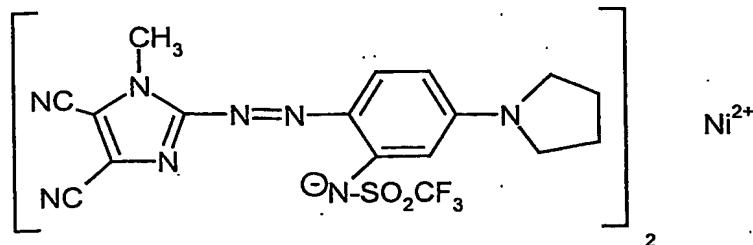
m und n für 2 stehen und

20

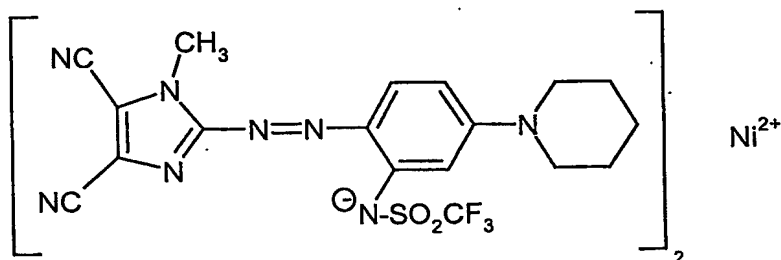
M für Zn, Cu, Ni oder Co steht.

In einer ganz besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten licht-absorbierbaren Verbindungen um solche der Formel III oder IV

25



(III)



(IV)

In einer ebenfalls bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten licht-
 5 absorbierenden Verbindungen um solche der Formel (LIa),

worin

10 R^{51} für gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, einen
 gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest,
 insbesondere Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkylthio, gege-
 benenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkylthio, gegebenenfalls substituiertes
 C_6 - C_{10} -Arylthio, insbesondere Phenylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_7 - C_{10} -
 Aralkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylsulfonyl,
 15 insbesondere Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für C_1 - C_6 -
 Alkyl oder Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

20 R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl,
 gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituier-
 tes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

25 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - bis C_6 -
 Alkyl-piperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R⁵³; R⁵⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₂-O-Brücke stehen, und

M ein Metall ist.

In einer besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (LIa),

worin

R⁵¹ für Phenyl steht,

R⁵² für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht und

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

In einer ganz bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (LIa),

worin

R^{51} für Phenyl steht,

R^{52} für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

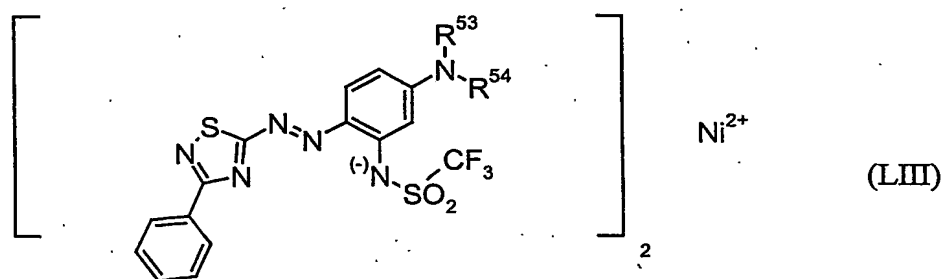
$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff steht und

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

In einer herausragend bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (LIII),



worin

R^{53} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{54} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

In einer bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (CIa),

worin

R¹⁰² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, insbesondere für C₁-C₆-Alkyl oder Perfluor-C₁-C₆-Alkyl steht,

R¹⁰³, R¹⁰⁴, R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₀-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl stehen oder

NR¹⁰³R¹⁰⁴ und NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁- bis C₆-Alkyl-piperidino stehen,

R¹⁰⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R¹⁰³;R¹⁰⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₂-O-Brücke stehen, und

M für ein Metall steht.

In einer besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (CIa),

worin

R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

R¹⁰³ und R¹⁰⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰⁵ für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

In einer ganz bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (CIa), worin

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, N-Cyanethyl-N-methylamino, N-Cyanethyl-N-ethylamino, N,N-Dicyanethylamino, Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R¹⁰² für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R¹⁰³ und R¹⁰⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{105} für Wasserstoff steht und

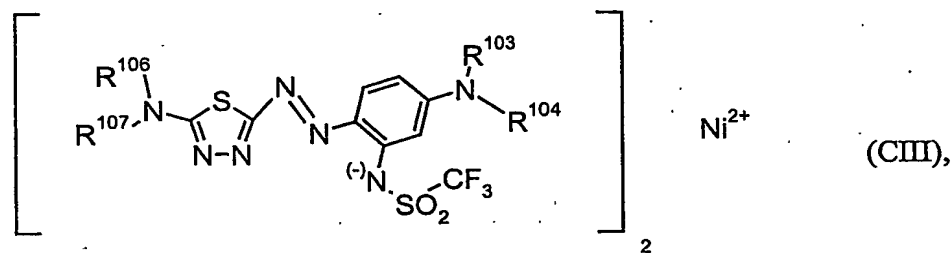
M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

5

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

In einer herausragend bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten lichtabsorbierenden Verbindungen um solche der Formel (CIII),

10



worin

15 $NR^{106}R^{107}$ für Dimethylamino, Diisopropylamino oder Pyrrolidino steht,

R^{103} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{104} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

20

$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

Für den erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines blauen Lasers beschrieben und gelesen wird, sind solche lichtabsorbierende Verbindungen bevorzugt, deren Absorptionsmaximum λ_{max2} im Bereich
25 420 bis 550 nm liegt, wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der kurz-

welligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ die Hälfte des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der kurzwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 80 nm auseinander liegen. Bevorzugt weist eine solche lichtabsorbierende Verbindung bis zu einer Wellenlänge von 350 nm, besonders bevorzugt bis zu 320 nm, ganz besonders bevorzugt bis zu 290 nm, kein kürzerwelliges Maximum $\lambda_{\max 1}$ auf.

Bevorzugt sind lichtabsorbierende Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 430 bis 550 nm, insbesondere 440 bis 530 nm, ganz besonders bevorzugt 450 bis 520 nm.

Bevorzugt liegen bei den lichtabsorbierenden Verbindungen $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 70 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als 50 nm, ganz besonders bevorzugt nicht weiter als 40 nm auseinander.

Für den erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines roten Lasers beschrieben und gelesen wird, sind solche lichtabsorbierende Verbindungen bevorzugt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ im Bereich 500 bis 650 nm liegt, wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ die Hälfte des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 60 nm auseinander liegen. Bevorzugt weist eine solche lichtabsorbierende Verbindung bis zu einer Wellenlänge von 750 nm, besonders bevorzugt 800 nm, ganz besonders bevorzugt 850 nm, kein längerwelliges Maximum $\lambda_{\max 3}$ auf.

Bevorzugt sind lichtabsorbierende Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 510 bis 620 nm.

Besonders bevorzugt sind lichtabsorbierende Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 530 bis 610 nm.

5 Ganz besonders bevorzugt sind lichtabsorbierende Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 550 bis 600 nm.

Bevorzugt liegen bei diesen lichtabsorbierende Verbindungen $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 50 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als
10 40 nm, ganz besonders bevorzugt nicht weiter als 30 nm auseinander.

Die lichtabsorbierende Verbindungen weisen beim Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ vorzugsweise einen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon > 30000$ l/mol cm, bevorzugt > 50000 l/mol cm, besonders bevorzugt > 70000 l/mol cm, ganz besonders bevorzugt
15 > 100000 l/mol cm auf.

Die Absorptionsspektren werden beispielsweise in Lösung gemessen.

Geeignete lichtabsorbierende Verbindungen mit den geforderten spektralen Eigenschaften sind insbesondere solche, die eine geringe Solvatochromie (Dioxan/DMF
20 oder Methylenchlorid/Methanol) aufweisen. Bevorzugt sind Metallkomplexe, deren Solvatochromie $\Delta\lambda_{DD} = |\lambda_{DMF} - \lambda_{Dioxan}|$, d. h. die positive Differenz der Absorptionswellenlängen in den Lösungsmitteln Dimethylformamid und Dioxan, bzw. deren Solvatochromie $\Delta\lambda_{MM} = |\lambda_{Methanol} - \lambda_{Methylenchlorid}|$, d. h. die positive Differenz der
25 Absorptionswellenlängen in den Lösungsmitteln Methanol und Methylenchlorid, < 20 nm, besonders bevorzugt < 10 nm, ganz besonders bevorzugt < 5 nm ist.

Bevorzugt ist der erfindungsgemäße einmal beschreibbare optische Datenträger, der mit dem Licht eines roten oder blauen, insbesondere roten Lasers beschrieben und
30 gelesen wird.

Andere Metallkomplexe sind beispielsweise bekannt, z. B. aus US-B1 6,225,023.

Die erfindungsgemäß eingesetzten lichtabsorbierenden Verbindungen garantieren eine genügend hohe Reflektivität ($> 10\%$) des optischen Datenträgers im unbeschriebenen Zustand sowie eine genügend hohe Absorption zur thermischen Degradation der Informationsschicht bei punktueller Beleuchtung mit fokussiertem Licht, wenn die Lichtwellenlänge im Bereich von 360 bis 460 nm und 600 bis 680 nm liegt. Der Kontrast zwischen beschriebenen und unbeschriebenen Stellen auf dem Datenträger wird durch die Reflektivitätsänderung der Amplitude als auch der Phase des einfallenden Lichts durch die nach der thermischen Degradation veränderten optischen Eigenschaften der Informationsschicht realisiert.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe werden auf den optischen Datenträger vorzugsweise durch Spin-coaten oder Vakuumbedampfung, insbesondere Spin-coaten aufgebracht. Sie können untereinander oder aber mit anderen Farbstoffen mit ähnlichen spektralen Eigenschaften gemischt werden. Die Informationsschicht kann neben den erfindungsgemäßen Metallkomplexe Additive enthalten wie Bindemittel, Netzmittel, Stabilisatoren, Verdünner und Sensibilisatoren sowie weitere Bestandteile.

Der erfindungsgemäße optische Datenspeicher kann neben der Informationsschicht weitere Schichten wie Metallschichten, dielektrische Schichten sowie Schutzschichten tragen. Metalle und dielektrische Schichten dienen u. a. zur Einstellung der Reflektivität und des Wärmehaushalts. Metalle können je nach Laserwellenlänge Gold, Silber, Aluminium u. a. sein. Dielektrische Schichten sind beispielsweise Siliziumdioxid und Siliciumnitrid. Schutzschichten sind, beispielsweise photohärtbare Lacke, (drucksensitive) Kleberschichten und Schutzfolien.

Drucksensitive Kleberschichten bestehen hauptsächlich aus Acrylklebern. Nitto Denko DA-8320 oder DA-8310, in Patent JP-A 11-273147 offengelegt, können beispielsweise für diesen Zweck verwendet werden.

Der erfindungsgemäße optische Datenträger weist beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 1): ein transparentes Substrat (1), gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), eine Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4),
5 gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), eine Abdeckschicht (6). Die in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Pfeile stellen den Weg des eingestrahnten Lichtes dar.

Vorzugsweise kann der Aufbau des optischen Datenträgers:

- 10 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht (3), die mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschrieben werden kann, gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 15 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 20 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 25 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 30 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.

Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 2): ein vorzugsweise transparentes Substrat (11), eine Informationsschicht (12), gegebenenfalls eine Reflexionsschicht (13), gegebenenfalls eine Kleberschicht (14), ein weiteres vorzugsweise transparentes Substrat (15).

5

Die Erfindung betrifft weiterhin mit blauem oder rotem Licht, insbesondere Laserlicht, insbesondere rotem Laserlicht beschriebene erfindungsgemäße optische Datenträger.

10

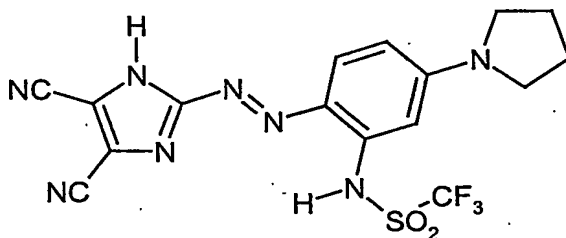
Die folgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1

5 a) 20 g 2-Amino-4,5-dicyanoimidazol wurden in 600 ml Wasser suspendiert und mit 100 ml 35-gew.-proz. Salzsäure versetzt. Dabei ging fast alles in Lösung. Während 1,5 h wurden bei 0-5°C 33,5 ml einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit zugetropft, die 30 g Natriumnitrit in 100 ml Lösung enthält. 1 h wurde die beige Suspension bei 0-5°C nachgerührt, wobei weitere 3 ml der
10 obigen Natriumnitritlösung zur Aufrechterhaltung eines Nitritüberschusses zugetropft wurden.

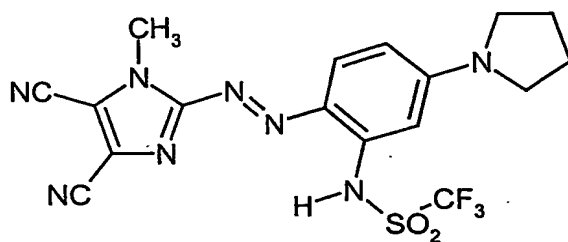
b) 63,5 g N-(3-Trifluormethansulfonylamino-phenyl)-pyrrolidin, 6 g Harnstoff und 50,5 g Natriumacetat wurden in 650 ml Methanol vorgelegt. Die Suspension aus a) wurde bei 0-5°C während 1,5 h langsam zugegeben. 3 h wurde
15 bei 0-5°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



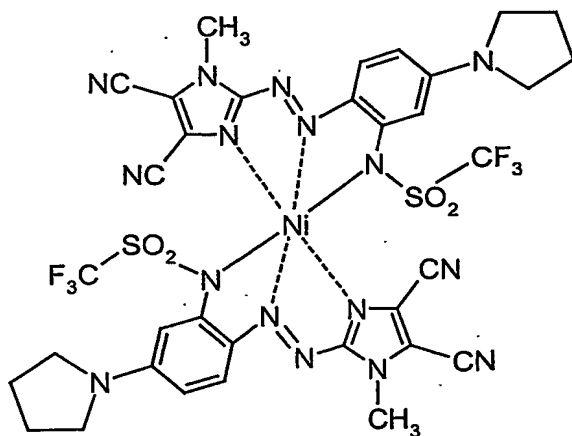
20 wurde als rotbraunes Pulver abgesaugt und mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 46,9 g (92 % d. Th.). λ_{max} in Methanol = 485 nm.

25 c) 39,6 g des Farbstoffs aus b) wurden in 900 ml Methanol suspendiert. 12 g Dimethylsulfat wurden bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Zusatz von 13,1 g wasserfreiem Kaliumcarbonat wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann

wurden weitere 12 g Dimethylsulfat und 13,1 g wasserfreies Kaliumcarbonat zugesetzt. Nach weiteren 5 h bei Raumtemperatur wurde abgesaugt und mit 3 x 20 ml Methanol gewaschen. Das Produkt wurde in 200 ml Wasser verrührt, abgesaugt, mit 3 x 20 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 33,9 g (83 % d. Th.) eines roten Pulvers der Formel



- d) 10,8 g des Farbstoffs aus c) wurden in 200 ml Methanol bei 50°C vorgelegt. Während 15 min wurden 2,97 g Nickelacetat-tetrahydrat eingetragen, wobei vorübergehend alles in Lösung ging. Nach 1 h bei 50°C wurde auf 5-10°C abgekühlt, abgesaugt und mit 5 x 3 ml Methanol gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen 9,1 g (79 % d. Th.) eines roten Pulvers der Formel



Schmp. > 300 °C

molekulare Masse = 961,54

λ_{max} = 540, 578 nm (Dioxan)

$\lambda_{\max} = 541, 578 \text{ nm}$ (Dimethylformamid)

$\epsilon = 106\,440 \text{ l/mol cm}$ (bei 578 nm in Dioxan)

$\epsilon = 142\,900 \text{ l/mol cm}$ (bei 578 nm in Dimethylformamid)

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 16 nm

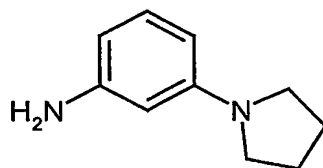
$\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{Dioxan}}| = 0 \text{ nm}$

Löslichkeit: 10 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

glasartiger Film

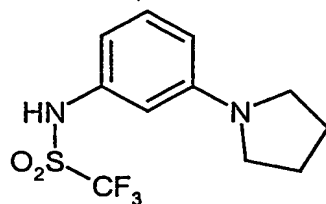
Die Kupplungskomponente aus b) wurde folgendermaßen hergestellt:

6,0 g N-(3-Nitrophenyl)-pyrrolidin (hergestellt nach Chem. Pharm. Bull., 1998, 46, 951) wurden in 28 ml Methanol zusammen mit 0,5 g Raney-Nickel bei 50°C und 50 bar Wasserstoffdruck hydriert. Vom Katalysator wurde abfiltriert, mit etwas Methanol nachgewaschen und im Vakuum eingedampft. Man erhielt 4,4 g (87 % d. Th.) des Amins der Formel



als braunes Öl.

4,4 g dieses Öls wurden in 18 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Bei 0-5°C wurden 10,8 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft. Nach 1 h bei dieser Temperatur und 2 h bei Raumtemperatur wurde auf eine Mischung aus 250 ml Eiswasser und 50 ml Chloroform ausgetragen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde erneut mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Schließlich wurde die organische Phase einrotiert. Man erhielt 5,7 g (71 % d. Th.) des Sulfonamids der Formel

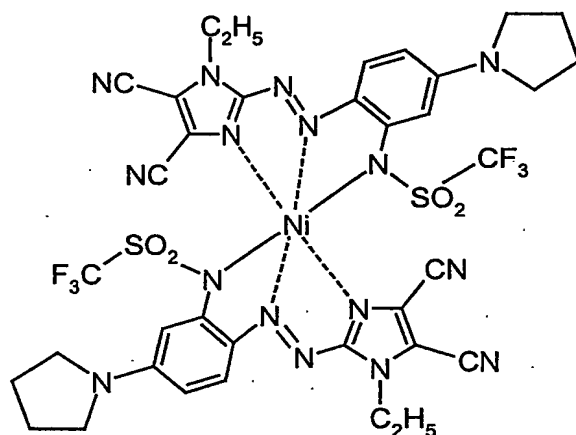


als braunes Öl.

- 5 Ebenfalls geeignete Metallkomplexe sind in den folgenden Beispielen und in der Tabelle 1 zusammengestellt. Diese werden durch analoge Herstellung der Kupplungskomponenten, Azofarbstoffe bzw. Metallkomplexe erhalten.

Beispiel 2

10

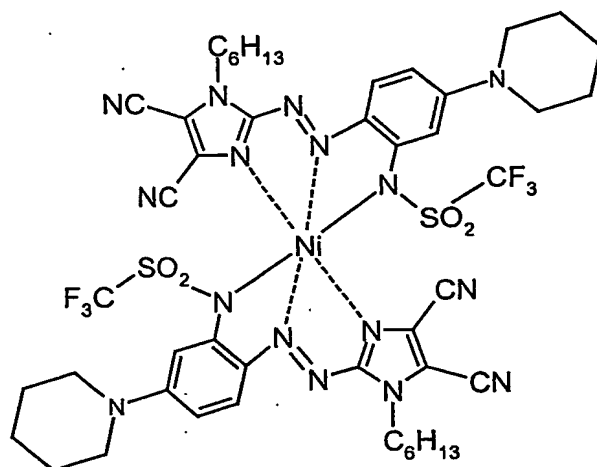


$\lambda_{\text{max}} = 540, 578 \text{ nm}$ (Dioxan)

Löslichkeit: 10 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

glasartiger Film

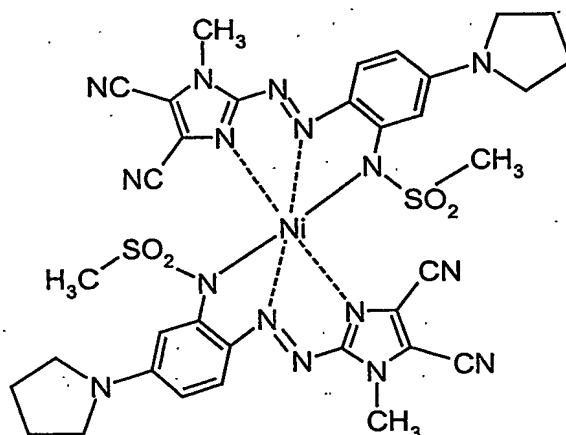
15

Beispiel 3

5

 $\lambda_{\max} = 540, 580 \text{ nm}$ (Dioxan)

glasartiger Film

Beispiel 4

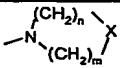
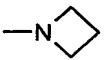
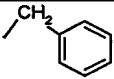
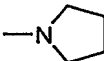
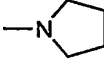
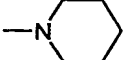
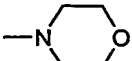
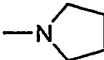
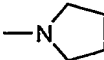
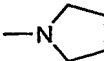
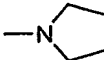
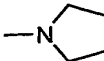
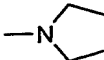
10

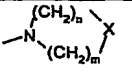
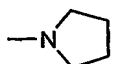
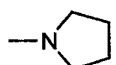
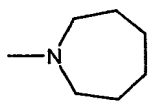
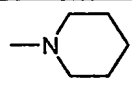
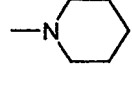
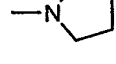
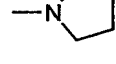
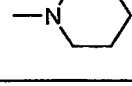
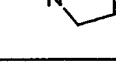
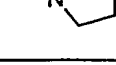
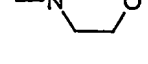
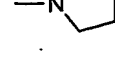
Schmp. $> 300^{\circ}\text{C}$ $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$ (Methylenchlorid) $\epsilon = 80\,820 \text{ l/mol cm}$ $\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) $= 24 \text{ nm}$

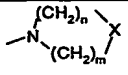
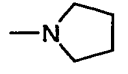
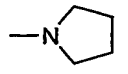
Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)
glasartiger Film

Tabelle 1

5

| Bei- spiel | R ¹ | R ² |  | M | λ_{max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|---|-------------------------------|---|----|------------------------|------------|--------|
| 5 | CH ₃ | CF ₃ |  | Ni | | | |
| 6 |  | CF ₃ |  | Co | | | |
| 7 | CH ₃ | CF ₃ |  | Zn | | | |
| 8 | CH ₃ | CF ₃ |  | Cu | | | |
| 9 | C ₄ H ₉ | CF ₃ |  | Ni | | | |
| 10 | CHF ₂ | C ₄ F ₉ |  | Ni | | | |
| 11 | CH ₃ | C ₂ F ₅ |  | Ni | | | |
| 12 | CH ₃ | CF ₃ |  | Co | 543, 584 ^{b)} | 111 120 | >300°C |
| 13 | CH ₃ | CF ₃ |  | Cu | 544, 583 ^{b)} | 140 870 | >300°C |
| 14 | CH ₃ | CF ₃ |  | Zn | 536, 575 ^{b)} | 161 865 | >300°C |
| 15 | CH ₃ | CF ₃ |  | Pd | | | |

| Bei- spiel | R ¹ | R ² |  | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|------------------------------------|--|---|----|------------------|------------|--------|
| 16 | CH ₃ | CF ₃ |  | Fe | | | |
| 17 | CH ₃ | CF ₃ |  | Ba | | | |
| 18 | C ₂ H ₅ | CF ₃ |  | Ni | | | |
| 19 | CH ₃ | CF ₃ |  | Ni | | | |
| 20 | CH ₃ | CF ₃ |  | Co | | | |
| 21 | CH ₃ | C ₂ H ₅ |  | Ni | | | |
| 22 | CH ₃ | CH ₂ CF ₃ |  | Co | | | |
| 23 | (CH ₂) ₂ CN | CF ₃ |  | Ni | | | |
| 24 | (CH ₂) ₂ OH | CF ₃ |  | Zn | | | |
| 25 | CH ₃ | CF ₃ |  | Fe | | | |
| 26 | CH ₃ | C ₄ H ₉ |  | Pd | | | |
| 27 | CH ₃ | CF ₃ / CH ₃ ^{a)} |  | Ni | | | |

| Bei- spiel | R ¹ | R ² |  | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|--|-----------------|---|----|------------------------|------------|--------|
| 28 | CH ₃ / C ₂ H ₅ ^{a)} | CF ₃ |  | Co | | | |
| 28a | H | CF ₃ |  | Ni | 534, 573 ^{b)} | 123 666 | >300°C |

a) statistische Mischung

b) in Chloroform

Löslichkeit: > 2 % in TFP

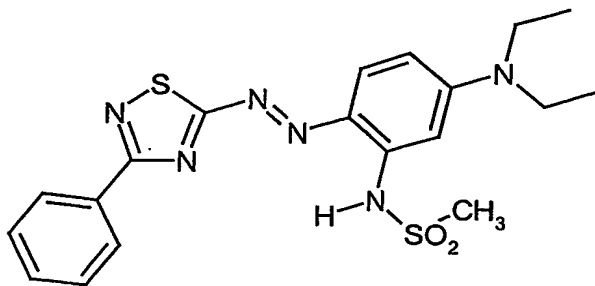
2 % in Butanol

Beispiel 29

a) 7,9 g 2-Amino-5-phenyl-1,2,4-thiadiazol wurden in 30 ml Eisessig und 15 ml Ameisensäure unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wurden während 10 min 3,1 g Natriumnitrit eingetragen. 2 h wurde bei 0-5°C geführt.

b) 15,9 g 3-Methansulfonyl-N,N-diethylanilin wurden in 15 ml Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde zu der Nitrosierung aus a) bei 5°C langsam zugegeben.

c) Anschließend wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich während 1 h auf 95°C geheizt. Nach 1 h bei 95°C wurde abgekühlt, abgesaugt, mit 5 ml Eisessig und 50 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. man erhielt 5,5 g (29 % d. Th.) eines roten Pulvers der Formel



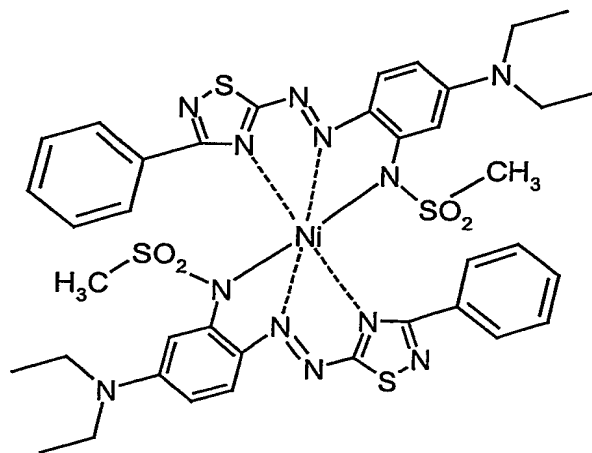
Schmp. 231°C

$\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$ (in DMF).

5

- d) 0,58 g Nickelacetat-tetrahydrat wurden in 40 ml Ethanol bei 50°C gelöst. 2,0 g des Farbstoffs aus c) wurden während 15 min zugesetzt. Nach 3 h bei 50°C wurde abgekühlt, abgesaugt, mit 5 ml Ethanol und 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. man erhielt 1,9 g (90 % d. Th.) eines roten Pulvers der Formel

10



Schmp. > 280°C

$\lambda_{\max} = 552 \text{ nm}$ (Methylenchlorid)

$\epsilon = 100\,076 \text{ l/mol cm}$

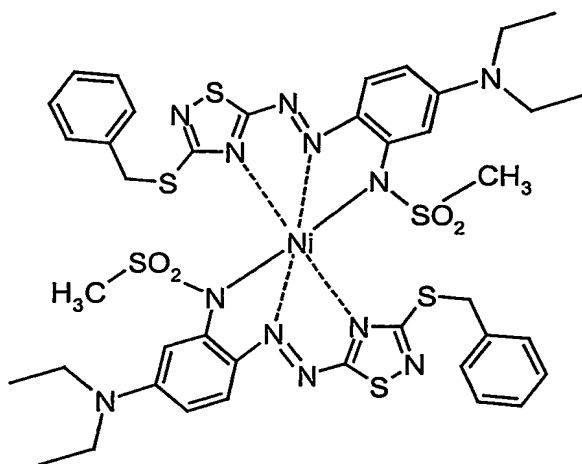
$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 24 nm

15

Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)
glasartiger Film

5 Ebenfalls geeignete Metallkomplexe sind in den folgende Beispielen und in der
Tabelle 2 zusammengestellt. Diese werden durch analoge Herstellung der
Kupplungskomponenten, Azofarbstoffe bzw. Metallkomplexe erhalten.

Beispiel 30



10

Schmp. > 280°C

$\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$ (Methylenchlorid)

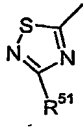
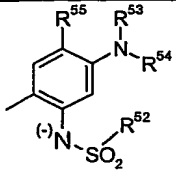
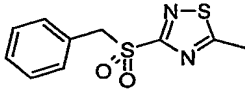
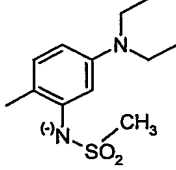
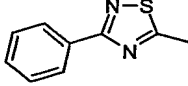
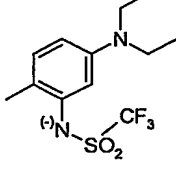
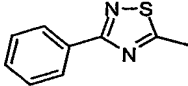
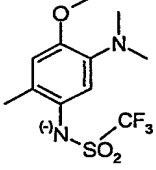
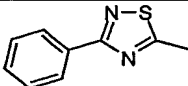
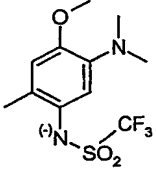
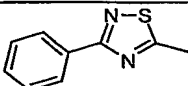
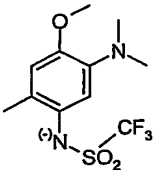
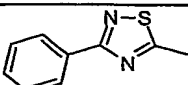
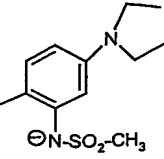
$\epsilon = 90\,300 \text{ l/mol cm}$

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 24 nm

15

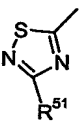
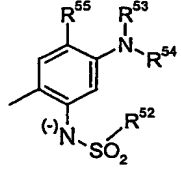
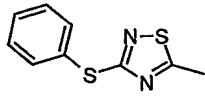
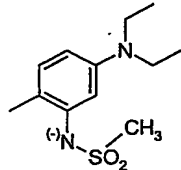
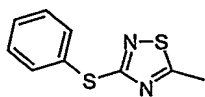
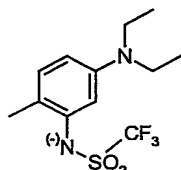
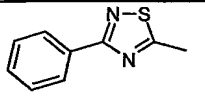
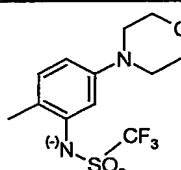
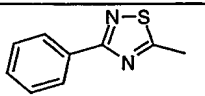
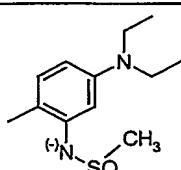
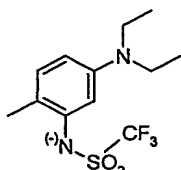
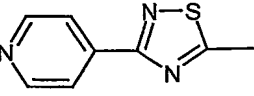
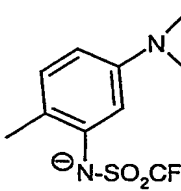
Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)
glasartiger Film

Tabelle 2

| Bei- spiel |  |  | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|---|---|----|------------------------|------------|--------|
| 31 |  |  | Ni | | | |
| 32 |  |  | Ni | 535, 577 ^{b)} | 141 220 | >300°C |
| 32a |  |  | Co | 537, 585 ^{b)} | 104 590 | >300°C |
| 32b |  |  | Cu | 542, 578 ^{b)} | 120 490 | >300°C |
| 32c |  |  | Zn | 535, 575 ^{b)} | 135 285 | >300°C |
| 32d |  |  | Co | 546 ^{c)} | 95 510 | >300°C |

| Bei- spiel | | | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|--|--|----|------------------|------------|--------|
| 33 | | | Co | | | |
| 34 | | | Ni | | | |
| 35 | | | Ni | | | |
| 36 | | | Cu | | | |
| 37 | | | Zn | | | |
| 38 | | | Ni | | | |
| 39 | | | Ni | | | |

| Bei- spiel | | | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|--|--|----|------------------|------------|--------|
| 40 | | | Co | | | |
| 41 | | | Pd | | | |
| 42 | | | Fe | | | |
| 43 | | | Ni | | | |
| 44 | | | Ni | | | |
| 45 | | | Ni | | | |
| 46 | | | Co | | | |

| Bei- spiel |  |  | M | λ_{\max} | ϵ | Schmp. |
|---------------|---|---|----|------------------|------------|--------|
| 47 |  |  | Zn | | | |
| 48 |  |  | Ba | | | |
| 49 |  |  | Cu | | | |
| 50 |  |   a) | Ni | | | |
| 50a |  |  | Ni | | | |

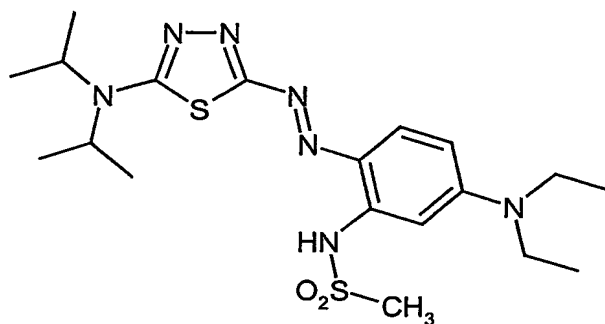
a) statistische Mischung

b) in Chloroform

c) in Methylenchlorid

Beispiel 51

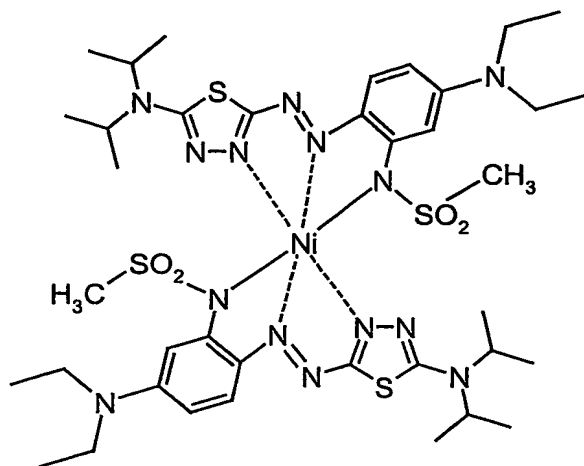
- a) 20 g 2-Amino-5-Diisopropylamino-1,3,4-thiadiazol und 36,5 g 3-Methansulfonylamino-N,N-diethylanilin wurden in 200 ml Eisessig gelöst. bei 10-15°C wurde eine 5-molare wässrige Lösung von Natriumnitrit während 90 min zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde auf 600 g Eiswasser ausgetragen, abgesaugt, mit 500 ml Wasser nachgewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 35 g (77 % d. Th.) des Farbstoffs der Formel



als rotes Pulver.

- Schmp. 196-200°C
 $\lambda_{\text{max}} = 506, 526 \text{ nm}$ (in Dioxan).

- b) 0,95 g des Farbstoffs aus a) und 0,16 g Natriumacetat wurden in einer Mischung aus 30 ml Tetrahydrofuran und 15 ml Wasser vorgelegt. Eine Lösung von 0,3 g Nickelacetat-tetrahydrat in 6 ml Methanol wurde zugesetzt. Es wurde über nacht gerührt. Mit 80 ml Wasser wurde gefällt, abgesaugt, und mit 5 ml Wasser gewaschen. nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 0,6 g (62 % d. Th.) des Metallkomplexes der Formel



als blaues Pulver.

5

Schmp. > 280°C

$\lambda_{\text{max}} = 541, 591 \text{ nm}$ (Dioxan)

$\epsilon = 53237 \text{ l/mol cm}$

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 30 nm

Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

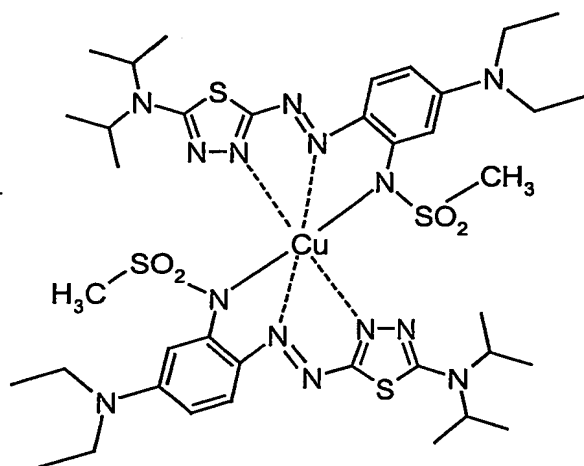
10

> 2 % in Butanol

glasartiger Film aus Butanol oder TFP

Ebenfalls geeignete Metallkomplexe sind in den folgenden Beispielen und in der Tabelle 3 zusammengestellt. Diese werden durch analoge Herstellung der Kupplungskomponenten, Azofarbstoffe bzw. Metallkomplexe erhalten.

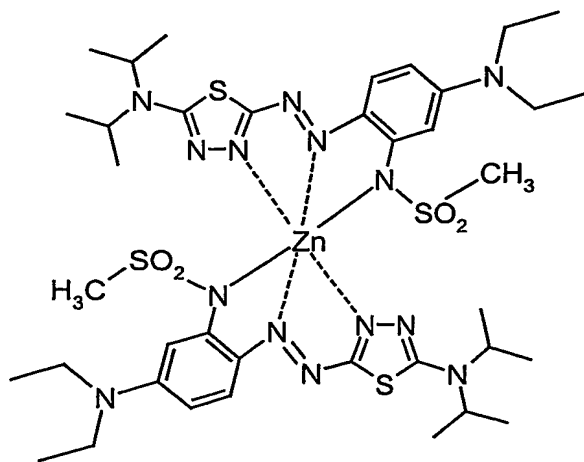
15

Beispiel 52 $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$ (Methanol)

5

Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

glasartiger Film

Beispiel 53

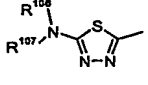
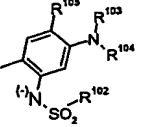
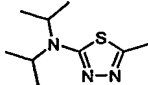
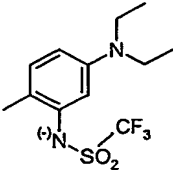
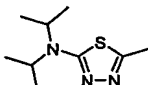
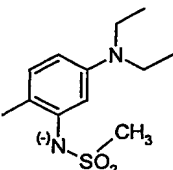
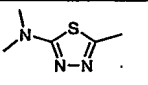
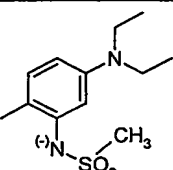
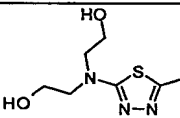
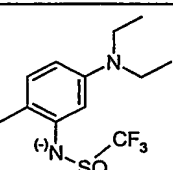
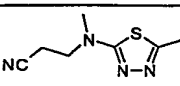
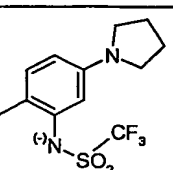
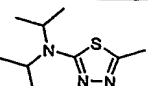
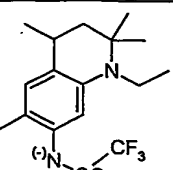
10

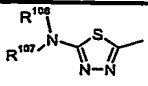
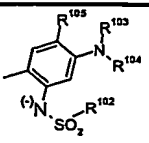
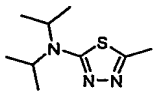
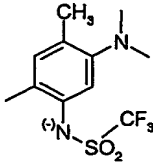
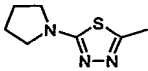
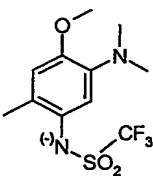
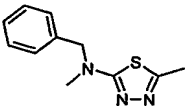

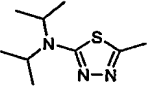
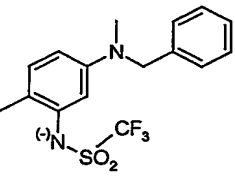
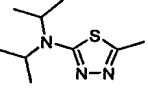

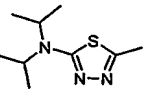
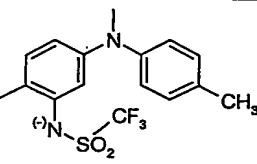
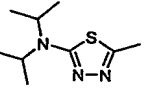
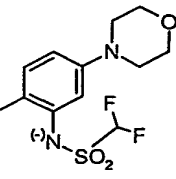
 $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$ (Methanol)

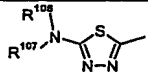
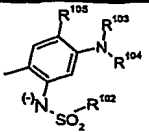
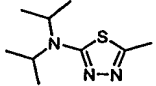
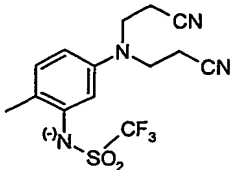
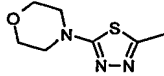
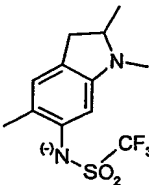
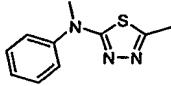
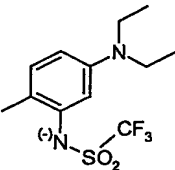
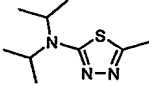

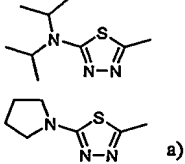
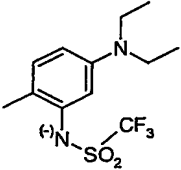
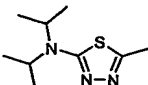
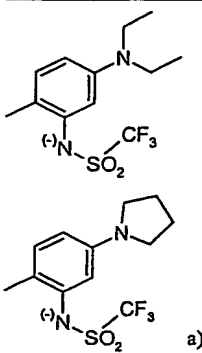
Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

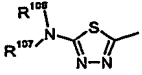
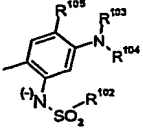
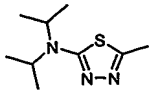
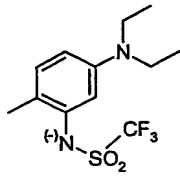
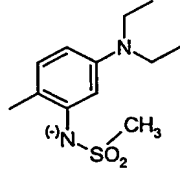
glasartiger Film

Tabelle 3

| Bei- spiel |  |  | M |
|---------------|---|---|----|
| 54 |  |  | Ni |
| 55 |  |  | Co |
| 56 |  |  | Zn |
| 57 |  |  | Ni |
| 58 |  |  | Ni |
| 59 |  |  | Cu |

| Bei- spiel |  |  | M |
|---------------|---|---|----|
| 60 |  |  | Pd |
| 61 |  |  | Co |
| 62 |  |  | Ni |
| 63 |  |  | Ni |
| 64 |  |  | Fe |
| 65 |  |  | Zn |
| 66 |  |  | Ba |

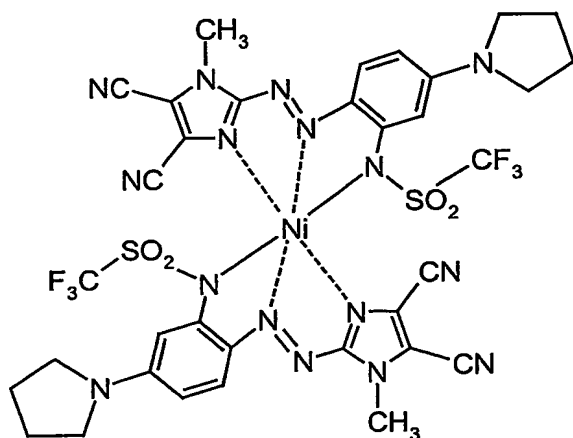
| Bei- spiel |  |  | M |
|---------------|---|---|----|
| 67 |  |  | Ni |
| 68 |  |  | Ni |
| 69 |  |  | Co |
| 70 |  |  | Ni |
| 71 |  |  | Ni |
| 72 |  |  | Ni |

| Bei- spiel |  |  | M |
|---------------|---|---|----|
| 73 |  |   a) | Cu |

a) statistische Mischung

Beispiel 74 Herstellung einer konzentrierten Lösung

909 mg des Azofarbstoffs aus Beispiel 1c) wurden in 11,1 g 2,2,3,3,-Tetrafluorpropanol bei 50°C vorgelegt. 249 mg Nickelacetat-tetrahydrat wurden eingetragen, wobei alles in Lösung ging. Nach 1 h bei 50°C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt 12,1 g einer roten Lösung, die 8 gew.-prozentig an dem Metallkomplex der Formel



war. Sie wurde nacheinander durch ein 5 µm-, 1,2 µm-, 0,45µm- und 0,2µm-Filter (Sartorius Minisart® Einmalfilter) filtriert. Diese Lösung ist lagerstabil und nach Verdünnen auf die gewünschte Konzentration zum Beschichten von optischen Datenträgern mittels Spin-coaten geeignet.

Beispiel 74a

Ein ähnliches Ergebnis wurde erzielt, wenn statt Nickelacetat-tetrahydrat 270 mg Nickelacetylacetonat eingesetzt werden.

Beispiel 75

Es wurde bei Raumtemperatur eine 3 gew.-%ige Lösung des Metallkomplexes aus
Beispiel 29 in 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol hergestellt. Diese Lösung wurde mittels
Spin Coating auf ein pregrooved Polycarbonat-Substrat appliziert. Das pregrooved
Polycarbonat-Substrat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Die Dimen-
sionen der Disk und der Groove-Struktur entsprachen denen, die üblicherweise für
DVD-R verwendet werden. Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger
wurde mit 100 nm Silber bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack
durch Spin Coating appliziert und mittels UV-Lampe ausgehärtet. Die Disk wurde
mit einem dynamischen Schreibtestaufbau, der auf einer optischen Bank aufgebaut
war, bestehend aus einem Diodenlaser ($\lambda = 656 \text{ nm}$), zur Erzeugung von linearpolari-
siertem Licht, einem polarisationsempfindlichen Strahlteiler, einem $\lambda/4$ -Plättchen
und einer beweglich aufgehängenen Sammellinse mit einer numerischen Apertur NA
 $= 0,6$ (Aktuatorlinse) getestet. Das von der Reflexionsschicht der Disk reflektierte
Licht wurde mit Hilfe des oben erwähnten polarisationsempfindlichen Strahlteilers
aus dem Strahlengang ausgekoppelt und durch eine astigmatische Linse auf einen
Vierquadrantendetektor fokussiert. Bei einer Lineargeschwindigkeit $V = 3,5 \text{ m/s}$ und
eine Schreibleistung $P_{\text{write}} = 11 \text{ mW}$ wurden für 11T-Pits ein Signal-Rausch-
Verhältnis $C/N = 49 \text{ dB}$ gemessen. Die Schreibleistung wurde hierbei als
oszillierende Pulsfolge (vgl. Abbildung 1) aufgebracht, wobei die Disk abwechselnd
mit der oben erwähnten Schreibleistung P_{write} und der Leseleistung $P_{\text{read}} \approx 0,5 \text{ mW}$
bestrahlt wurde. Die Schreibpulsfolge bestand für das 11T-Pit aus einem führenden
Puls der Länge $T_{\text{top}} = 1,5T = 60 \text{ ns}$, wobei $T = 40 \text{ ns}$ die Basiszeit ist ($11T = 440 \text{ ns}$).
Der führende Puls wurde so platziert, dass er nach $3T$ -Einheiten endete. Danach
folgten acht Pulse der Länge $T_{\text{mp}} = 30 \text{ ns}$, wobei die Zeit durch $T_{\text{mp}} = 0.75T$ festgelegt
wurde. Daraus ergibt sich, dass zwischen jedem Schreibpuls eine Zeitspanne $\Delta T =$
 10 ns frei bleibt. Auf den $11T$ langen Schreibpuls folgte eine $11T$ lange Pause. Die
Disk wurde solange mit dieser oszillierenden Pulsfolge bestrahlt, bis sie sich ein Mal
um sich selbst gedreht hatte. Danach wurde die so erzeugte Markierung mit der

Leseleistung P_{read} ausgelesen und das oben erwähnte Signal-Rausch-Verhältnis C/N gemessen.

Beispiel 76

5

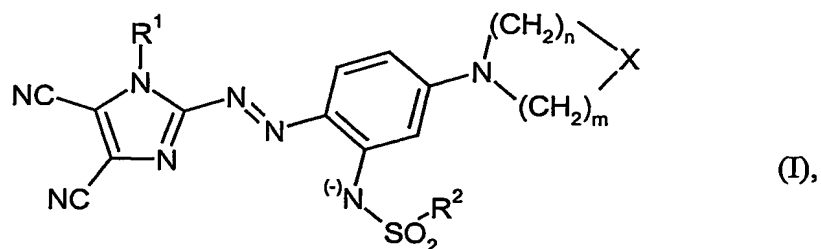
Bei entsprechender Vorgehensweise wurde mit dem Metallkomplex aus Beispiel 1 ein Signal-Rausch-Verhältnis $C/N = 50$ dB gemessen.

10

Analoge Ergebnisse wurden mit den Metallkomplexen der anderen oben aufgeführten Beispielen erzielt.

Patentansprüche

1. Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel I besitzt,



worin

R¹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder
gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₂-Aralkyl steht,

R² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

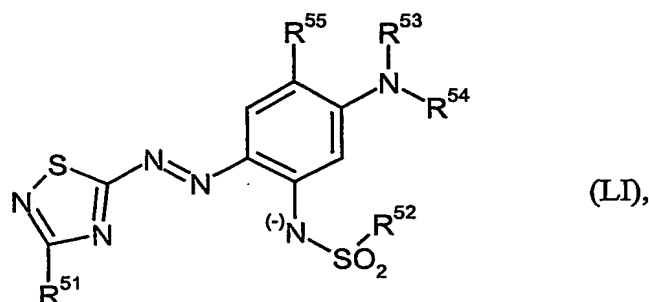
X für O, NH, NR³, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

R³ für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, und

m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

und solche Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel (I) besitzen

- 74 -



worin

5 R^{51} für gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, insbesondere Pyridyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_7 - C_{10} -Aralkylthio, gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylthio, insbesondere Phenylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_7 - C_{10} -Aralkylsulfonyl oder
10 gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylsulfonyl, insbesondere Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

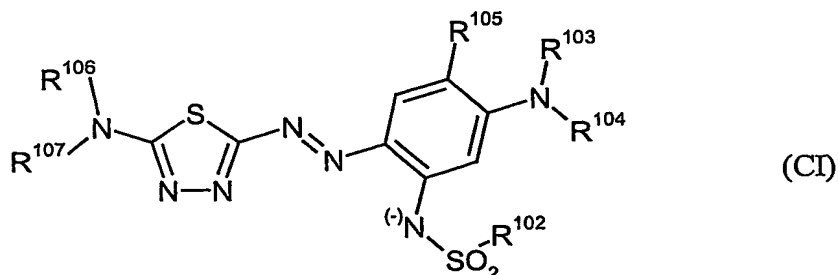
15 R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

20 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

25 R^{53}, R^{55} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ - oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen,

und solche Metallkomplexe, die wenigstens einen Liganden der Formel (CI) besitzen



worin

R^{102} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für C_1 - C_6 -Alkyl oder Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

R^{103} , R^{104} , R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

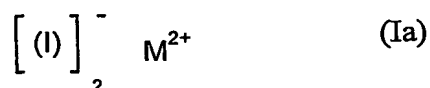
$NR^{103}R^{104}$ und $NR^{106}R^{107}$ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino stehen,

R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R^{103}, R^{105} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2-O$ -Brücke stehen.

2. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei gleich oder verschiedene Liganden der Formel (I), (LI) oder (CI) enthalten.

3. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (Ia)



5

entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (I) unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht, oder

10

der Formel (LIa)



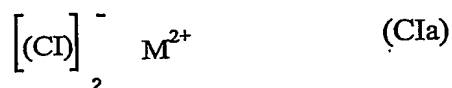
15

entsprechen, worin die beiden Liganden unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht, oder

20

der Formel (CIa)

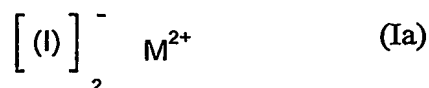


25

entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (LI) unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

M für ein Metall steht.

4. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (Ia)



5

entsprechen, worin die beiden Liganden der Formel (I) unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

10

M für ein Metall steht.

5. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ein zweiwertiges Metall, Übergangsmetall oder seltene Erde ist, insbesondere für Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Sm ist.

15

6. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht.

20

7. Metallkomplexe nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I)

R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

25

R² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

30

X für O, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

oder solche, worin in Formel (LI)

R⁵¹ für Phenyl, Pyridyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Benzylthio, Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Phenylsulfonyl steht,

R⁵² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können,

oder solche, worin in Formel (CI)

R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl,
3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl
oder Perfluorbutyl steht,

R¹⁰³ und R¹⁰⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl
stehen oder

NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰⁵ für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

8. Metallkomplexe nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ für Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl steht,

R² für Methyl oder Trifluormethyl, insbesondere Trifluormethyl steht,

X für CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

m und n jeweils für 2 stehen und

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

oder solche, worin in Formel (LI)

R^{51} für Phenyl steht,

R^{52} für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff steht und

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können,

oder solche, worin in Formel (CI)

$NR^{106}R^{107}$ für Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, N-Cyanethyl-N-methylamino, N-Cyanethyl-N-ethylamino, N,N-Dicyanethylamino, Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R^{102} für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

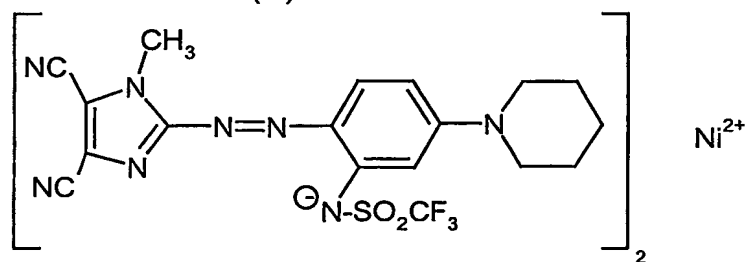
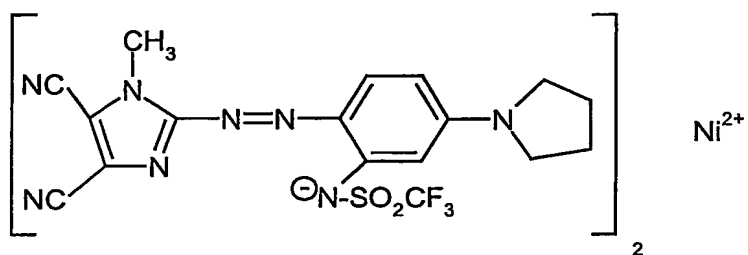
$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

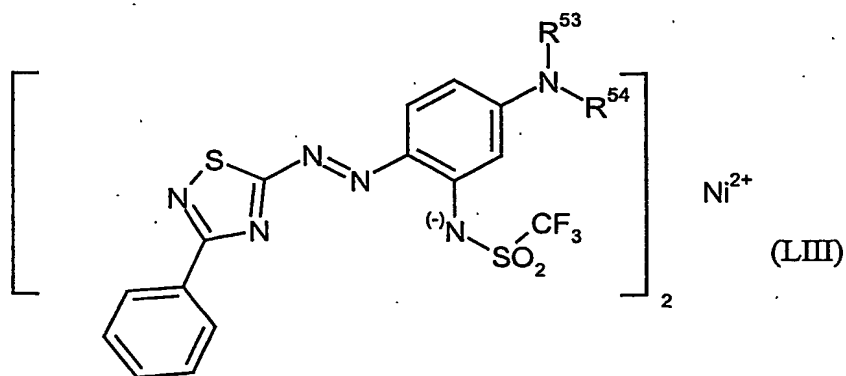
R^{105} für Wasserstoff steht und

M für Zn, Cu, Ni oder Co steht,

5 wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

9. Metallkomplexe nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel III oder IV entsprechen, oder der Formel (LIII) entsprechen oder der Formel (CIII) entsprechen
- 10





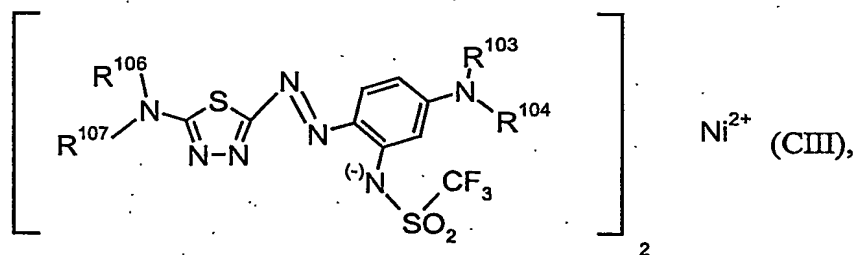
worin

5. R^{53} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{54} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

10



worin

15. $NR^{106}R^{107}$ für Dimethylamino, Diisopropylamino oder Pyrrolidino steht,

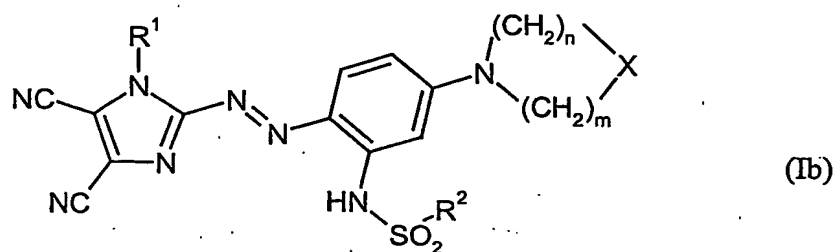
R^{103} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{104} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

20

NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Metallsalz mit einer Azoverbindung der Formel (Ib)



worin

R¹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₂-Alkyl steht,

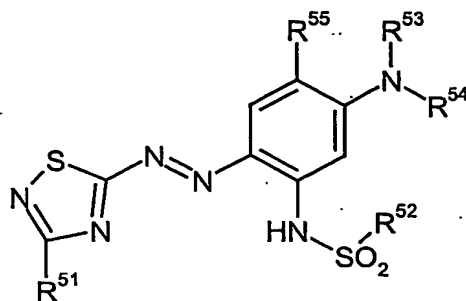
R² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

X für O, NH, NR³, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

R³ für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht und

m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

oder mit einer Azoverbindung der Formel (LIb)



(Llb),

worin

R^{51} für gegebenenfalls substituiertes C_6-C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, insbesondere Pyridyl, C_1-C_6 -Alkylthio, C_7-C_{10} -Aralkylthio, gegebenenfalls substituiertes C_6-C_{10} -Arylthio, insbesondere Phenylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_7-C_{10} -Aralkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6-C_{10} -Arylsulfonyl, insbesondere Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6 -Alkyl steht,

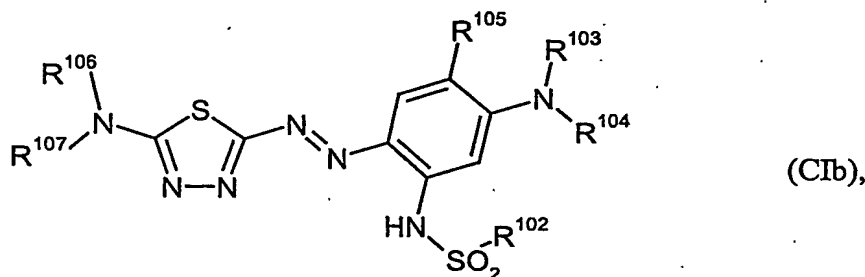
R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7-C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6-C_{10} -Aryl stehen oder

$NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - bis C_6 -Alkyl-piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R^{53}, R^{55} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2-O$ -Brücke stehen,

oder mit einer Azoverbindung der Formel (CIb)



5 worin

R^{102} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für C_1 - C_6 -Alkyl oder Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

10 R^{103} , R^{104} , R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

15 $NR^{103}R^{104}$ und $NR^{106}R^{107}$ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino stehen,

R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

20 R^{103}, R^{105} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen.

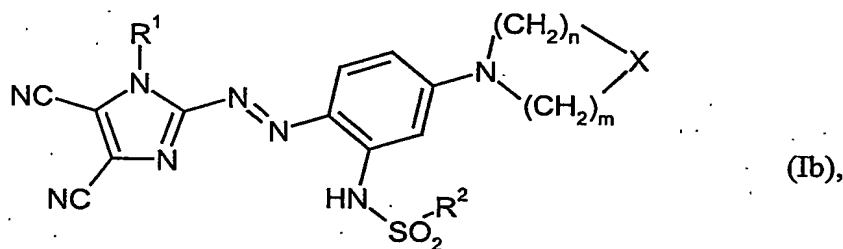
11. Verwendung von Metallkomplexen nach Anspruch 1 als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern.
- 25

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Datenträger mit blauem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 360-460 nm, beschrieben und gelesen werden kann.

5 13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Datenträger mit rotem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 600-700 nm beschrieben und gelesen werden kann.

10 14. Verwendung von Metallkomplexen mit Azoliganden als lichtabsorbierende Verbindungen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei der optische Datenträger mit blauem Laserlicht, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 360-460 nm beschrieben und gelesen werden kann.

15 15. Azoverbindungen der Formel (Ib)



worin

20

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht,

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

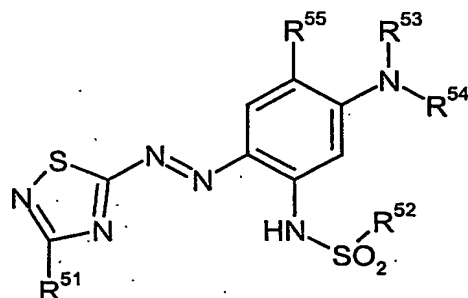
25

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

oder Azoverbindungen der Formel (Lib)



(Lib),

worin

R^{51} für gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, insbesondere Pyridyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_7 - C_{10} -Aralkylthio, gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylthio, insbesondere Phenylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_7 - C_{10} -Aralkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Arylsulfonyl, insbesondere Phenylsulfonyl steht,

R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für C_1 - C_6 -Alkyl oder Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

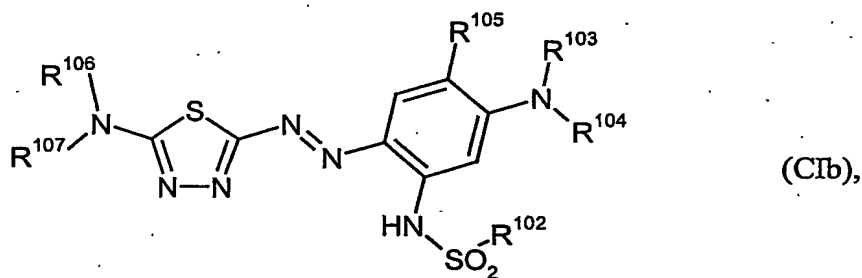
R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁- bis C₆-Alkyl-piperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R⁵³; R⁵⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₂-O-Brücke stehen,

oder Azoverbindungen der Formel (CIb)



worin

R¹⁰² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, insbesondere für C₁-C₆-Alkyl oder Perfluor-C₁-C₆-Alkyl steht,

R¹⁰³, R¹⁰⁴, R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₀-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl stehen oder

NR¹⁰³R¹⁰⁴ und NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁-C₆-Alkyl-piperidino stehen,

R¹⁰⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R^{103}, R^{105} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2-O$ -Brücke stehen,

5 16. Azoverbindungen gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (Ib)

R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

10

R^2 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

15

X für O, CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen,

oder dass in Formel (LIb)

20

R^{51} für Phenyl, Pyridyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Benzylthio, Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Phenylsulfonyl steht,

25

R^{52} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl, vorzugsweise Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

5 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R^{55} für Wasserstoff steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können,

10 oder dass in Formel (CIb)

R^{102} für Perfluor- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

15 R^{103} , R^{104} , R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

20 $NR^{103}R^{104}$ und $NR^{106}R^{107}$ unabhängig voneinander für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino stehen,

R^{105} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

25 R^{103}, R^{105} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen.

17. Azoverbindungen gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (Ib)

30 R^1 für Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl steht,

R² für Methyl oder Trifluormethyl, insbesondere Trifluormethyl steht,

X für CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

5 m und n jeweils für 2 stehen,

oder dass in Formel (L1b)

R⁵¹ für Phenyl steht,

10

R⁵² für Methyl oder Trifluormethyl, vorzugsweise Trifluormethyl steht,

R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Cyanethyl oder Benzyl stehen oder

15

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht,

20

oder dass in Formel (C1b)

R¹⁰² für Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

25

R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

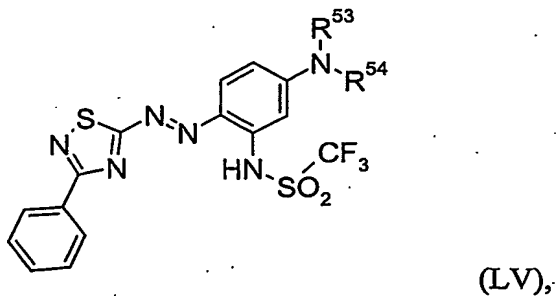
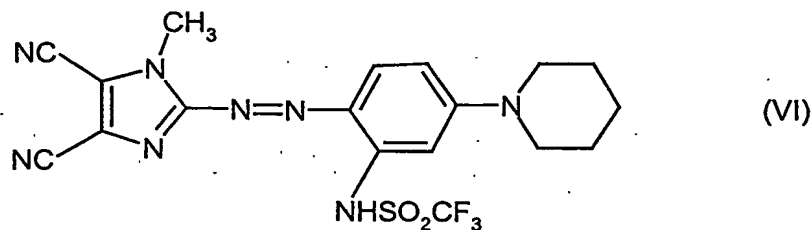
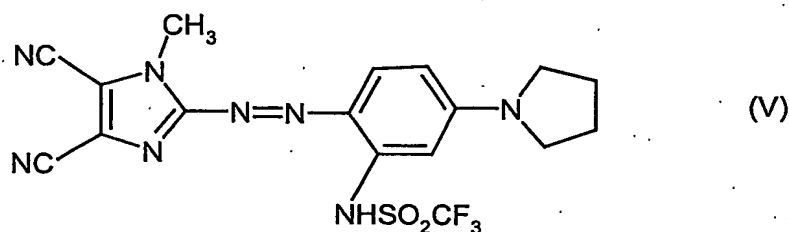
30

R^{103} und R^{104} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

5 $NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R^{105} für Wasserstoff steht.

10 18. Azoverbindungen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel V, VI, LV oder CV entsprechen,



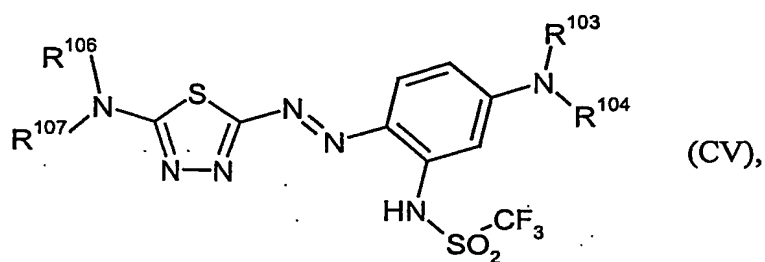
15

worin

R^{53} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{54} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

5 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht,



worin

10

$NR^{106}R^{107}$ für Dimethylamino, Diisopropylamino oder Pyrrolidino steht,

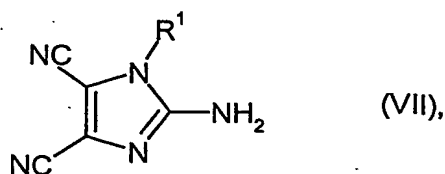
R^{103} für Methyl oder Ethyl steht,

15

R^{104} für Methyl, Ethyl oder Cyanethyl steht oder

$NR^{103}R^{104}$ für Pyrrolidino oder Piperidino steht.

19. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel (Ib) nach An-
 20 spruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminoimidazol der Formel
 (VII)

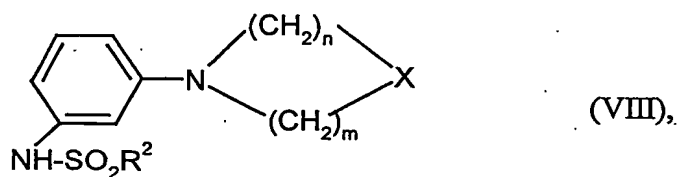


worin

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht,

diazotiert und

auf eine Kupplungskomponente der Formel VIII



worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

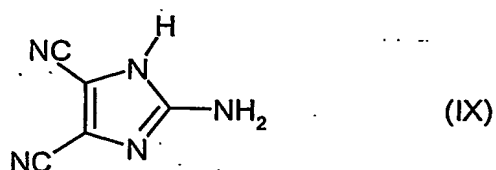
X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

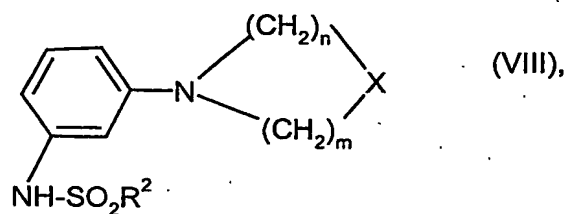
m und n jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

kuppelt.

20. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel (Ib) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aminoimidazol der Formel (IX)



diazotiert, auf eine Kupplungskomponente der Formel VIII



worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

kuppelt,

und anschließend mit einem Alkylierungsmittel der Formel



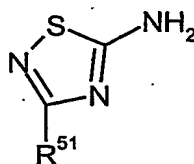
worin

R^1 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{12} -Aralkyl steht und

Y für eine Abgangsgruppe steht,

umsetzt.

21. Verfahren zur Herstellung der Azoverbindung der Formel (LIb) gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 5-Amino-1,2,4-thiadiazol der Formel (LVII)

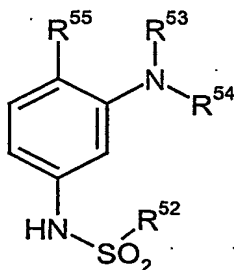


(LVII),

worin

R⁵¹ für gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere für Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, insbesondere Pyridyl, C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₀-Aralkylthio oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Arylthio insbesondere Phenylthio steht,

diazotiert oder nitrosiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel LVIII



(LVIII),

worin

R^{52} für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

5 R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

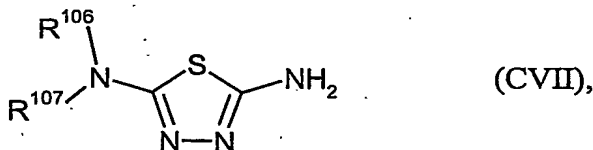
10 $NR^{53}R^{54}$ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N- C_1 - C_6 -Alkyl-piperidino steht,

R^{55} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

15 R^{53}, R^{55} gemeinsam für eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_2$ -O-Brücke stehen,

kuppelt.

22. Verfahren zur Herstellung der Azoverbindungen der Formel (CIb) gemäß
20 Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2-Amino-1,3,4-thiadiazol der Formel (CVII)

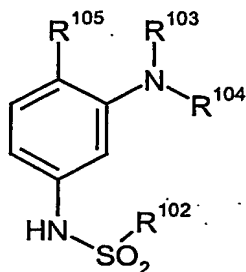


25 worin

R^{106} und R^{107} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_7 - C_{10} -Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁-C₆-Alkyl-piperidino steht,

5 diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel LVIII



(LVIII),

worin

10

R¹⁰² für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

R¹⁰³ und R¹⁰⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₀-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryl stehen oder

15

NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-C₁-C₆-Alkyl-piperidino steht,

20

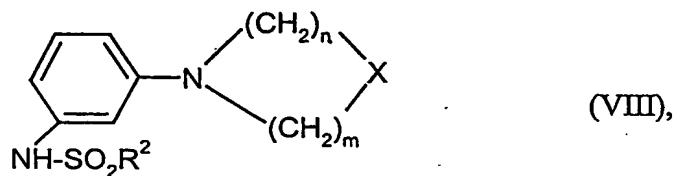
R¹⁰⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht oder

R¹⁰³, R¹⁰⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₂-O-Brücke stehen,

25

kuppelt.

23. Verbindungen der Formel VIII



5 worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

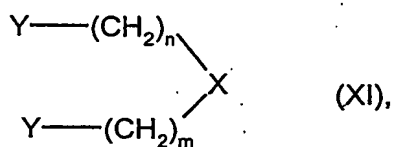
X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

10

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht und

m und n jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen.

15 24. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VIII gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Nitroanilin mit einem bifunktionellen Alkylierungsmittel der Formel



20

worin

X für O, NH, NR^3 , CH_2 oder für eine direkte Bindung steht,

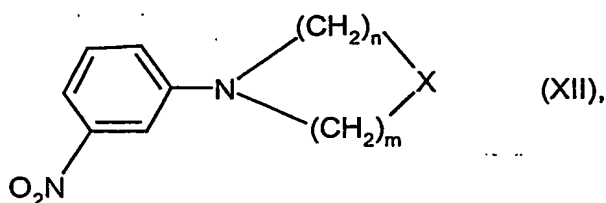
25

R^3 für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

Y für eine Abgangsgruppe steht und

n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

5 zu einer Nitroverbindung der Formel



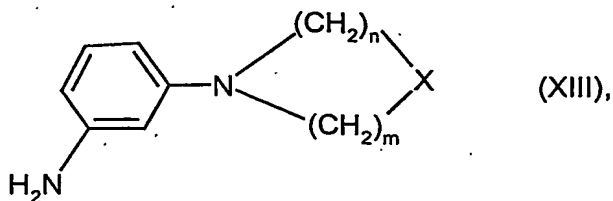
worin

10 X für O, NH, NR³, CH₂ oder für eine direkte Bindung steht und

n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

15 umsetzt,

die Nitroverbindung der Formel (XII) zu der Aminoverbindung der Formel



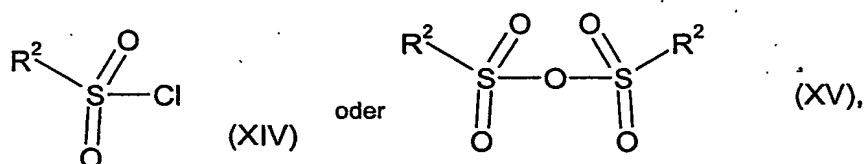
20 worin

X die oben angegebene Bedeutung hat und

25 n und m jeweils unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3 stehen,

hydriert und die Aminoverbindung der Formel (XIII) mit

einem Säurechlorid oder Anhydrid der Formeln

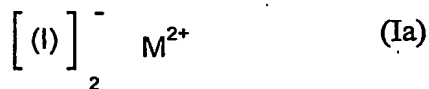


worin

R^2 für gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ steht, umgesetzt.

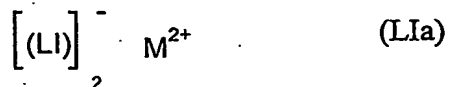
25. Optischer Datenträger enthaltend ein vorzugsweise transparentes gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit blauem oder rotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Metallkomplex nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet wird.

26. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtabsorbierende Verbindung der Formel (Ia) entspricht



worin die Formel I die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und M für ein Metall steht, oder der Formel (LIa) entspricht

5



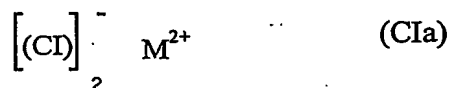
worin die beiden Liganden der Formel (LIa) unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

10

M für ein Metall steht

oder der Formel (CIa) entspricht

15



worin die beiden Liganden der Formel (CI) unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

20

M für ein Metall steht.

27. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M für ein zweiwertiges Metall-, Übergangsmetall- oder Seltene Erde steht, insbesondere für Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Rh, Os oder Sm steht.

25

28. Optischer Datenträger gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, als lichtabsorbierende Verbindung ein Metallkomplex verwendet wird, der einen Azoliganden der Formel I besitzt,

5 worin

R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Methoxyethyl oder Benzyl steht,

10 R^2 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

X für O, CH_2 oder eine direkte Bindung steht,

15

m und n unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

20

oder der einen Azoliganden der Formel (LI) besitzt, worin

R^{51} für Phenyl, Pyridyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Benzylthio, Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Phenylsulfonyl steht,

25

R^{52} für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

30

R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR⁵³R⁵⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R⁵⁵ für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können,

oder einen Azoliganden der Formel (CI) besitzt, worin

R¹⁰⁶ und R¹⁰⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

NR¹⁰⁶R¹⁰⁷ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰² für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Difluormethyl, 3,3-Difluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Perfluorbutyl steht,

R¹⁰³ und R¹⁰⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyanethyl, Chlorethyl, Methoxyethyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl stehen oder

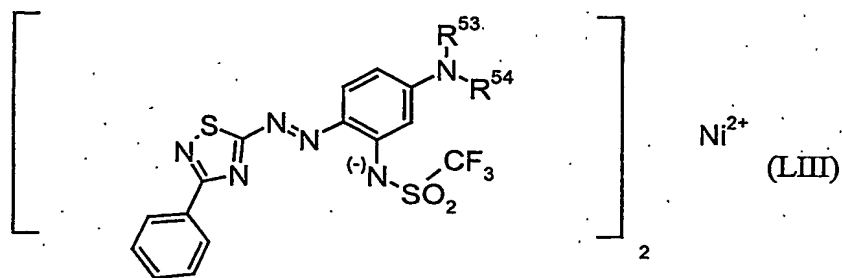
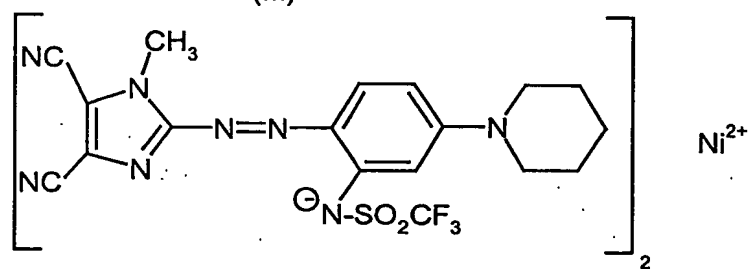
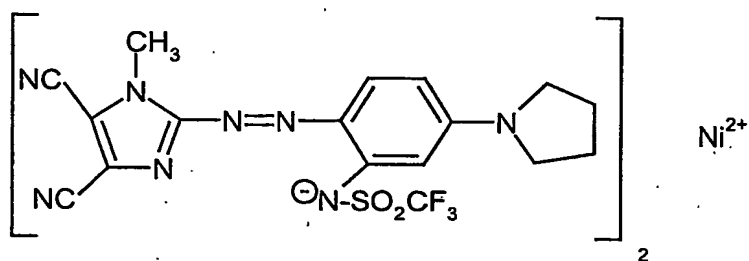
NR¹⁰³R¹⁰⁴ für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

R¹⁰⁵ für Wasserstoff steht und

M für Pd, Fe, Zn, Cu, Ni oder Co steht,

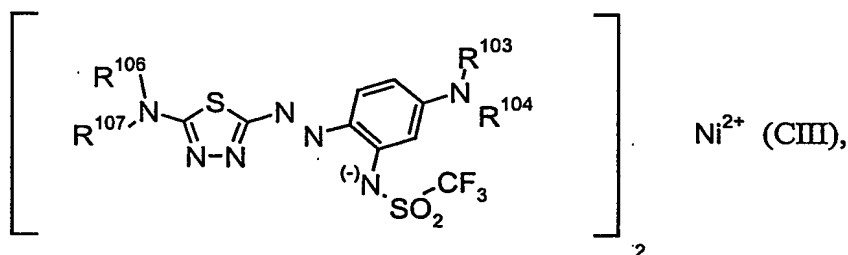
wobei die Propyl- oder Butylreste auch verzweigt sein können.

29. Optischer Datenträger gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex der Formel III, IV, LIII oder CIII entspricht



worin

R^{53} für Methyl oder Ethyl steht,



31. Mit blauem oder rotem, insbesondere rotem Licht, insbesondere rotem Laserlicht, beschriebene optische Datenträger nach Anspruch 25.

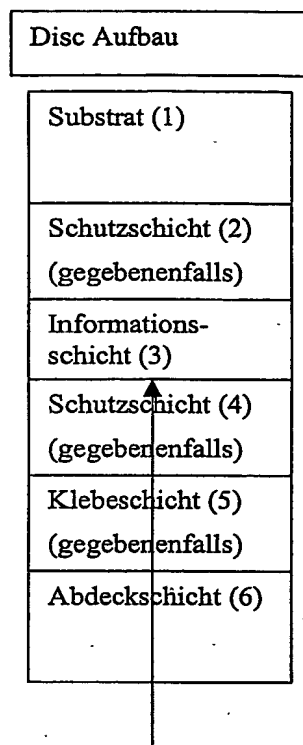
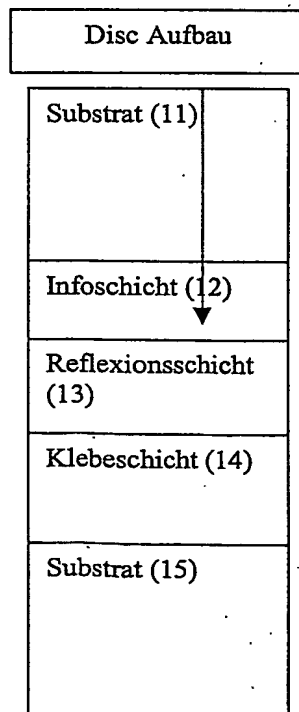
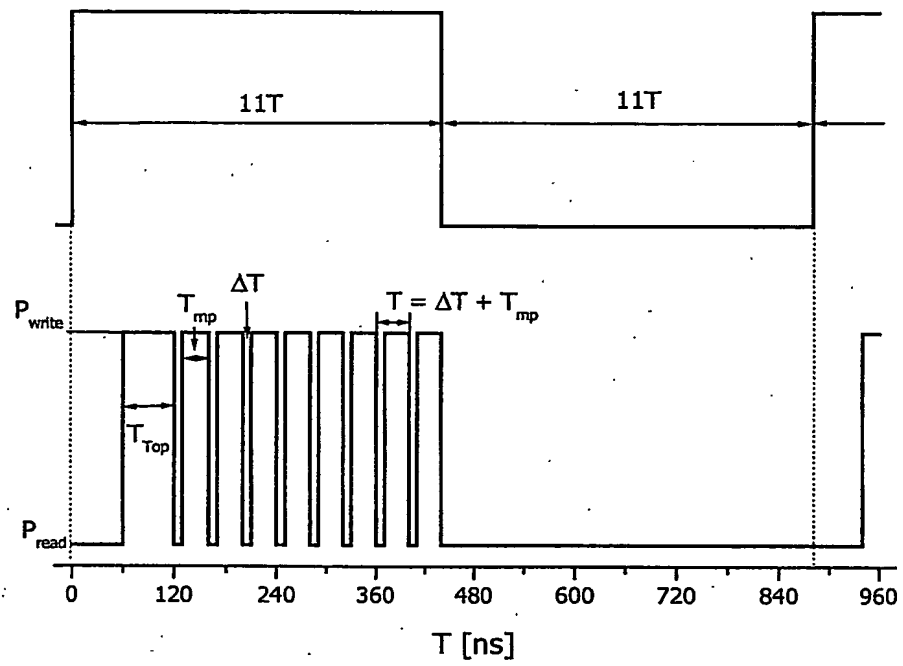
Fig. 1Fig. 2

Fig. 3:

Pulsfolge für 11T-Pit; $T = 40 \text{ ns}$, $T_{top} = 60 \text{ ns}$, $T_{mp} = 30 \text{ ns}$, $\Delta T = 10 \text{ ns}$.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013234 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 45/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007641

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2003 (15.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 288.1 26. Juli 2002 (26.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Lev-
erkusen (DE).

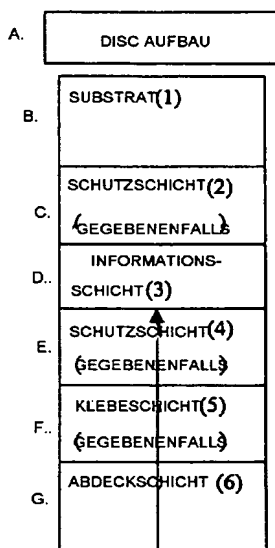
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst
[DE/DE]; Erfurter Strasse 1, 51373 Leverkusen (DE).
BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; En de Siep
34, 47802 Krefeld (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE];
Damaschkestrasse 2a, 51373 Leverkusen (DE). HAS-
SENRÜCK, Karin [DE/DE]; Schlehenweg 28, 40468
Düsseldorf (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE];
Katharinenstrasse 28, 53913 Swisttal (DE). KRÜGER,
Christa, Maria [DE/DE]; Fliegerstrasse 18, 48149 Mün-
ster (DE). MEYER-FRIEDRICHSEN, Timo [DE/DE];
Bodelschwinghstrasse 16, 47800 Krefeld (DE). OSER,
Rafael [DE/DE]; Buschstrasse 171, 47800 Krefeld (DE).
STAWITZ, Josef-Walter [DE/DE]; Am Hagen 1, 51519
Odenthal (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METAL COMPLEXES AS LIGHT-ABSORBING COMPOUNDS IN THE INFORMATION LAYER OF OPTICAL
DATA CARRIERS

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE ALS LICHTABSORBIERENDE VERBINDUNGEN IN DER INFORMATIONSSCHICHT
VON OPTISCHEN DATENTRÄGERN



A...DISC STRUCTURE
B...SUBSTRATE (1)
C...PROTECTIVE LAYER
(OPTIONALLY)
D...INFORMATION LAYER
E...PROTECTIVE LAYER
(OPTIONALLY)
F...ADHESIVE LAYER
(OPTIONALLY)
G...COVERING LAYER

(57) Abstract: Disclosed are novel metal complexes for an optical data carrier comprising a preferably transparent substrate which is optionally coated with one or several reflection layers, and to the surface of which an information layer that is writable by means of light, one or several optional reflection layers, and an optional protective layer or another substrate or a covering layer are applied. Said data carrier is writable and readable by means of blue light or red light, preferably laser light. The information layer is provided with a light-absorbing compound and an optional bonding agent. The invention is characterized by the fact that at least said metal complex is used as a light-absorbing compound.

(57) Zusammenfassung: Es wurden neue Metallkomplexe für optischer Datenträger gefunden, wobei letztere ein vorzugsweise transparentes gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, enthaltend auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit blauem oder rotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens besagter Metallkomplex verwendet wird.

WO 2004/013234 A3



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER CHEMICALS AG;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

27. Mai 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B45/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|---|
| X | EP 0 844 243 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 27 May 1998 (1998-05-27) | 1-7, 10, 15, 16, 19-22, 25-28, 30, 31 |
| X | page 3, line 1 -page 23, line 20 No. 7 | 23 |
| A | page 5; table 1 | 24 |
| X | page 9, line 44 - line 50 claim 16 | 13 |
| | --- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2004

Date of mailing of the international search report

06. 04. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07641

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; Database accession no. BRN8366187 XP002259097 page 1 | 23 |
| A | Reaction ID 5221388 page 1 -page 2 & LOPEZ-RODRIGUEZ, M. L. ET AL.: J. MED. CHEM., vol. 44, no. 2, 2001, pages 186-197, --- | 24 |
| X | DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MURAYAMA, TETSURO ET AL: "Azo metal chelate compounds and optical recording medium using them" retrieved from STN Database accession no. 128:210925 XP002270112 Liganden 116-120 abstract | 10,11, 15,16, 25-28 |
| X | & JP 10 036693 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 10 February 1998 (1998-02-10) page 11 -page 17 | 1-3,5-7, 10,11, 15,16 |
| X | & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 01 036693 A , 10 February 1998 (1998-02-10) abstract | 10,21 |
| X | EP 0 752 494 A (BAYER A.-G., GERMANY) 8 January 1997 (1997-01-08) Formel XXI examples 93,94 --- | 15 |
| A | CH 576 509 A (CIBA-GEIGY A.-G., SWITZ.) 15 June 1976 (1976-06-15) example 3 ----- | 15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07641

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0844243 | A | 27-05-1998 | EP 0844243 A1 | 27-05-1998 |
| | | | JP 10204070 A | 04-08-1998 |
| | | | US 6225023 B1 | 01-05-2001 |
| | | | US 6284877 B1 | 04-09-2001 |
| | | | JP 3219037 B2 | 15-10-2001 |
| | | | JP 11166125 A | 22-06-1999 |
| JP 10036693 | A | 10-02-1998 | NONE | |
| EP 0752494 | A | 08-01-1997 | DE 19524134 A1 | 09-01-1997 |
| | | | EP 0752494 A1 | 08-01-1997 |
| | | | JP 9012914 A | 14-01-1997 |
| | | | US 5725607 A | 10-03-1998 |
| | | | US 5869731 A | 09-02-1999 |
| CH 576509 | A | 15-06-1976 | CH 576509 A5 | 15-06-1976 |
| | | | ES 402290 A1 | 01-11-1975 |
| JP 5124364 | A | 21-05-1993 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07641

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B45/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|---|
| X | EP 0 844 243 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 27. Mai 1998 (1998-05-27) | 1-7, 10, 15, 16, 19-22, 25-28, 30, 31 |
| X | Seite 3, Zeile 1 - Seite 23, Zeile 20 No. 7 | 23 |
| A | Seite 5; Tabelle 1 | 24 |
| X | Seite 9, Zeile 44 - Zeile 50 Anspruch 16 | 13 |
| | --- | |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 2004

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

06. 04. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/07641

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 4,19,20,23,24 teilweise: Ansprüche 1-3,5-18, 25-31

Metallkomplexe mit Liganden der Formel (I)

2. Ansprüche: Anspruch 21, teilweise: 1-3,5-18,25-31

Metallkomplexe mit Liganden der Formel (LI)

3. Ansprüche: Anspruch 22, teilweise: 1-3,5-18,25-31

Metallkomplexe mit Liganden der Formel (CI)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/07641

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0844243 A | 27-05-1998 | EP 0844243 A1 | 27-05-1998 |
| | | JP 10204070 A | 04-08-1998 |
| | | US 6225023 B1 | 01-05-2001 |
| | | US 6284877 B1 | 04-09-2001 |
| | | JP 3219037 B2 | 15-10-2001 |
| | | JP 11166125 A | 22-06-1999 |
| JP 10036693 A | 10-02-1998 | KEINE | |
| EP 0752494 A | 08-01-1997 | DE 19524134 A1 | 09-01-1997 |
| | | EP 0752494 A1 | 08-01-1997 |
| | | JP 9012914 A | 14-01-1997 |
| | | US 5725607 A | 10-03-1998 |
| | | US 5869731 A | 09-02-1999 |
| CH 576509 A | 15-06-1976 | CH 576509 A5 | 15-06-1976 |
| | | ES 402290 A1 | 01-11-1975 |
| JP 5124364 A | 21-05-1993 | KEINE | |